

I. *Ueber die gasförmigen Producte des Hohofens
und ihre Benutzung als Brennmaterial;
von Dr. R. Bunsen in Cassel.*

Die nachstehende, im Auftrage Kurfürstlich hessischer Oberbergdirection auf dem herrschaftlichen Eisenwerke zu Veckerhagen angestellte Untersuchung enthält einen Theil der theoretischen Resultate einer größeren Arbeit, mit der Hr. Hütteninspector Pfort, in Verbindung mit mir, gegenwärtig sich beschäftigt. Sind auch die darin angeführten Versuche keineswegs als den Gegenstand erschöpfend zu betrachten, so dürften sie doch schon einer vorläufigen Mittheilung nicht unwerth seyn, da sie die wichtigsten Momente umfassen, welche bei practischen Untersuchungen über diesen, für die gesammte Metallurgie so wichtigen Gegenstand zur Basis dienen können. Zunächst wird es erforderlich seyn, den zum Auffangen dieser gasförmigen Hohofenproducte benutzten Apparat, so wie die bei der Untersuchung derselben befolgte Methode zu erörtern.

Das einfachste Verfahren, diese Stoffe in beliebigen Teufen des Ofens aufzusammeln, scheint zwar dadurch gegeben, daß man sie durch ein, in den Schacht gesenktes Rohr an die Oberfläche der Gicht leitet, und in geeigneten Gefäßen über Quecksilber auffängt. Allein dieß Verfahren setzt voraus, daß der Widerstand, den sie bei ihrem Widerstande durch die Gichten erleiden, gegen die Reibung der Luft an den Wänden des eingesenkten Rohres überwiegend genug ist, um die Pressung zu überwinden, welche beim Auffangen in der Quecksilberwanne stattfindet, was, wie die Erfahrung gezeigt



hat, keineswegs der Fall ist. Das erwähnte Verfahren wurde daher als unzulässig verworfen, und dagegen der nachstehend beschriebene Apparat benutzt, der sich als sehr zweckmäßig für diese Art von Untersuchungen bewährt hat:

a langes aus Flintenläufen zusammengeschweißtes Rohr;

b ein 5 Zoll weites, an den Flintenlauf gelöthetes Bleirohr;

c Chlorcalciumrohr, zum Trocknen der Gase;

d, d, d kleine, zu Spitzen ausgezogene Glasröhrchen, von etwa 15 Kubikcentimeter Inhalt, durch Kautschuckverbindungen mit einander vereinigt.

e Rohr, um den Apparat mit einer Luftpumpe zu verbinden.

Nachdem die Dichtigkeit dieser Vorrichtung bei dem Drucke einer halben Atmosphäre geprüft war, wurde das Eisenrohr mit einem feuerfesten Beschlage versehen, und von $1\frac{1}{2}$ zu $1\frac{1}{2}$ Fufs mit einem Draht- ringe umwunden, um die Tiefe der Einsenkung bestimmen zu können. Während dasselbe, etwa 5 Zoll von dem Kernschacht abstehend, auf der Windseite mit den Gichten in senkrechter Richtung niederging, liefs sich das Bleirohr leicht an einen zum Experimentiren geeigneten Ort leiten. Die Gase strömten aus diesem, in verschiedener Krümmung fortgeleiteten Kanale mit fühlbarer

Gewalt aus, ließen sich, obgleich sie völlig erkaltet waren, sehr leicht entzünden, und brannten mit bläulich-gelbrother Flamme ruhig an der Mündung fort. Obgleich sie sogar das auf beiden Seiten mit Baumwolle verstopfte Chlorcalciumrohr, und die feinen Oeffnungen der vorgelegten Glasröhrchen freiwillig durchströmten, so wurde doch der größeren Sicherheit wegen das Ende des Apparats mit einer Luftpumpe verbunden, und so lange Luft durch das Röhrensystem hindurchgesogen, bis man versichert seyn konnte, das Gas aus der beabsichtigten Tiefe unvermischt erhalten zu haben. Um jede Verunreinigung und Verwechslung unmöglich zu machen, wurden die Röhrchen sogleich an Ort und Stelle hermetisch mit dem Löthrohr verschlossen, mit einer Demantfeder bezeichnet, und erst bei der eudiometrischen Untersuchung unter Quecksilber wieder geöffnet.

Zu den Versuchen diente ein von mir selbst getheiltes und kalibriertes Quecksilbereudiometer, von solchen Dimensionen, daß sich noch Tausendtheile des gewöhnlich angewandten Gasvolumens durch Schätzung bestimmen ließen.

Der Kohlensäuregehalt des Gasgemenges wurde durch eine, um einen Clavierdraht gegossene, befeuchtete Kalihydratkugel bestimmt, an welcher vier Drahtspitzen so mit eingegossen waren, daß die Kugel beim Emporschieben in dem Eudiometer die Wände des Glases nicht berühren und mit Kali befeuchten konnte. Um sodann die Menge des Grubengases, Wasserstoffs und Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde aus kleinen, vor der Glasbläserlampe gefertigten, mit chlorsaurem Kali gefüllten Retorten Sauerstoff entwickelt, und nach völliger Austreibung der atmosphärischen Luft aus dem nur $\frac{1}{2}$ Linie weiten Retortenhalse unmittelbar zu dem gemessenen, von Kohlensäure befreiten Gasvolum geleitet. Nach Verbrennung der Gase und nach Absorption der gebildeten Kohlensäure hinterblieb der Stickstoff mit über-

schüssigem Sauerstoff gemengt, von dem er leicht durch eine, auf obige Weise vorgerichtete Phosphorkugel befreit werden konnte. Dabei ist zu bemerken, daß die durch die Tension der gebildeten phosphorigen Säure bewirkte Volumenvergrößerung zu $\frac{1}{40}$ durchschnittlich angenommen und in Rechnung gebracht wurde.

Reducirt man die erhaltenen Gasvolumen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, und nennt man:

- 1) das angewandte Volumen α ,
- 2) das Vol. nach Absorption der Kohlensäure β ,
- 3) das Vol. nach Zulassung des Sauerstoffs γ ,
- 4) das Vol. nach erfolgter Verbrennung δ ,
- 5) das Vol. nach Absorpt. der gebild. Kohlensäure ϵ ,
- 6) das Vol. nach Absorpt. des rückst. Sauerstoffs η ,

so beträgt:

- 1) der Kohlensäuregehalt $\alpha - \beta = a$,
- 2) der Stickstoffgehalt $\eta - \frac{1}{40} \eta = b$,
- 3) der Gehalt der brennbaren Gase zusammen $\alpha - a - b = c$,
- 4) der in die Verbrennung eingegangene Sauerstoff $\beta - \gamma - \epsilon + \eta - \frac{1}{40} \eta = d$,
- 5) die erzeugte Kohlensäure $\delta - \epsilon = e$.

Unter diesen zu bestimmenden Größen sind nur drei unbekannte, für welche sich leicht drei Gleichungen finden lassen. Nennen wir die Menge des Kohlenoxyds x , die des Grubengases y , und die des Wasserstoffs z , so ist zunächst:

$$x + y + z = c.$$

Geht man ferner von dem Umstande aus, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff, um zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, die Hälfte ihres Volumens an Sauerstoff bedürfen, das Grubengas aber sein doppeltes Volumen, um in Kohlensäure und Wasser verwandelt zu werden, so erhält man als zweite Gleichung:

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + 2z = d.$$

Die dritte folgt endlich aus dem Umstande, daß Koh-

lenoxydgas, wie das Grubengas, sein gleiches Volumen an Kohlensäure erzeugt, wenn es mit Sauerstoff verbrennt, nämlich:

$$x + y = e.$$

Demnach ergeben sich die Werthe von x , y , z :

$$x = e - \frac{2d - c}{3},$$

$$y = \frac{2d - c}{3},$$

$$z = c - e.$$

Diese Gleichungen reichen zur Untersuchung der Gichtgase hin, da sich, wiederholten Versuchen zufolge, keine anderen brennbaren Gasarten darin finden, als die erwähnten. Wir können uns daher sogleich zu den Versuchen wenden, für welche das Gas am 28. Sept. v. J. zu Veckerhagen von Morgens 2 Uhr bis Abends 11 Uhr eingesammelt worden war.

Versuch I.

- 1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 3'.
- 2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlengicht 1'.
- 3) Pressung des Windes 17".
- 4) Temperatur des Windes 250°.
- 5) Verhalten des Ofens: etwas unruhiger Gang; Schlacke blasenwerfend, zähe, schwach grünlich; Tümpel- und Gichtflamme nicht ganz durchsichtig, gelblich.

Untersuchung des Gases:

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. ° u. 0 ^m ,76. |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------------|
| Anfänglich angewandt | 100,5 | 13°,3 | 0,4412 | 60,78 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 92,8 | 12 ,5 | 0,4347 | 50,71 |
| Nach Zulassung des Sauerstoffs | 121,3 | 12 ,2 | 0,4636 | 70,76 |

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° u. 0 ^m ,76. |
|--|-------|-------------------|------------------|--------------------------------------|
| Nach der Verbrennung | 107,2 | 12°,2 | 0,4496 | 66,66 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 81,0 | 10 ,0 | 0,4272 | 43,88 |
| Nach Absorption d. Sauerstoffrückstandes | 66,7 | 10 ,7 | 0,4106 | 33,78. |

- 1) Gesamtvolumen des Wasserstoffs, Grubengases und Kohlenoxydgases 16,93
 - 2) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure 16,78
 - 3) Bei der Verbrennung absorbirter Sauerstoff 10,10
- Zusammensetzung des Gemenges dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 60,78 |
| Kohlenoxyd | 26,29 |
| Kohlensäure | 8,74 |
| Wasserstoff | 1,96 |
| Grubengas | 2,23 |
| | <hr/> 100,00. |

Versuch II.

- 1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 4' 5".
- 2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlengicht 2'.
- 3) Pressung des Windes 16",1.
- 4) Temperatur des Windes 243° C.
- 5) Verhalten des Ofens: Geringes Senken der Gichten auf der Windseite; Tümpelflamme hellgelb, leuchtend; Gichtflamme nicht ganz durchsichtig, fahl und leuchtend; rohes Erz vor der Form; Schlacke zähe und gaar; Gaarrauch nicht sehr stark; Eisen von guter Beschaffenheit.

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C.u. 0 ^m ,76 |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| Anfängliches | 86,2 | 12°,7 | 0,4472 | 48,42 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 78,4 | 13 ,5 | 0,4381 | 43,01 |
| Nach Zulassung von Sauerstoff | 102,8 | 13 ,5 | 0,4627 | 59,57 |
| Nach der Verbrennung | 91,3 | 13 ,5 | 0,4512 | 51,59 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 70,7 | 13 ,8 | 0,4294 | 37,98 |
| Nach Absorption des Sauerstoffs | 58,0 | 14 ,0 | 0,4155 | 29,09 |

- 1) Gesamtmenge der brennbaren Gase 13,92
- 2) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure 13,61
- 3) Absorbirter Sauerstoff 7,98

Zusammensetzung des Gases dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 60,07 |
| Kohlenoxyd | 25,31 |
| Kohlensäure | 11,17 |
| Wasserstoff | 1,41 |
| Grubengas | 2,04 |
| | <hr/> 100,00. |

Versuch III.

- 1) Tiefe des Rohrs unter der Ofengicht 6'
- 2) Tiefe des Rohrs unter der Kohlegicht 3'
- 3) Pressung des Windes 16",3
- 4) Temperatur des Windes 267° C.
- 5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme ruhig leuchtend, schwach hervordringend; Gichtflamme gelblich fahl leuchtend; Form hell und ruhig; Schlacke gaar, jedoch etwas grünlich; nicht sehr starker Gaargeruch.

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 76 ^m . |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| Anfängliches | 96,5 | 12°,0 | 0,4435 | 53,89 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 93,7 | 11 ,5 | 0,4408 | 52,10 |
| Nach Zulassung von Sauerstoff | 121,3 | 12 ,2 | 0,4692 | 71,61 |
| Nach der Verbrennung | 107,1 | 11 ,9 | 0,4542 | 61,25 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 80,0 | 9 ,0 | 0,4300 | 44,25 |
| Nach Absorption des Sauerstoffs | 67,5 | 10° ,0 | 0,4174 | 34,83 |

- 1) Volumen der verbrennlichen Gase 17,27
- 2) Volumen der gebildeten Kohlensäure 17,00
- 3) Volumen des verbrannten Sauerstoffs 10,09

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 64,63 |
| Kohlensäure | 3,32 |
| Kohlenoxyd | 27,95 |
| Grubengas | 1,80 |
| Wasserstoff | 2,30 |
| | <hr/> 100,00. |

Versuch IV.

- 1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 7' 6"
- 2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 4' 9"
- 3) Pressung des Windes 16",8
- 4) Temperatur des Windes 284° C.
- 5) Verhalten des Ofens: Tümpel- und Gicht-Flamme schwach leuchtend, ohne starken Gaarrauch; Form hell und leuchtend; Schlacke stark grünlich gefärbt; rohes Erz vor der Form; ungleiche Senkung der Gichten an der Windseite. Wasserdampfent-

wicklung im Rohr von diesem Punkte an abwärts aufhörend.

| | Vol. | Temp. | Druck. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,76 |
|---|-------|----------|--------|--|
| | | Celsius. | Meter. | |
| Anfängliches | 103,1 | 12°,0 | 0,5214 | 67,69 |
| Vol. nach Absorption der Kohlensäure | 101,1 | 14 ,5 | 0,5180 | 65,33 |
| Vol. nach Zulassung des Sauerstoffs | 127,5 | 14 ,3 | 0,5453 | 86,83 |
| Vol. nach der Verbrennung | 111,5 | 14 ,8 | 0,5294 | 73,58 |
| Vol. nach Absorption der Kohlensäure | 81,0 | 15°,0 | 0,4951 | 49,96 |
| Vol. nach Absorption des Sauerstoffs | 70,0 | 15 ,0 | 0,4848 | 41,25 |

1) Vol. des Wasserstoffs, Grubengases und Kohlenoxyds 24,08

2) Vol. der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure 23,62

3) Vol. des verschwundenen Sauerstoffs 12,71

Zusammensetzung des Gasgemenges dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 60,94 |
| Kohlenoxyd | 32,59 |
| Kohlensäure | 3,49 |
| Wasserstoff | 2,32 |
| Grubengas | 0,66 |
| | <hr/> 100,00. |

Versuch V.

- 1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 9'
- 2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 7' 10"
- 3) Pressung des Windes 16",9

4) Temperatur des Windes 289° C.

5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme weiß, etwas dampfend; Gichtflamme durchsichtig, wenig leuchtend, mit etwas mehr Gaarrauch; Form nicht sehr hell; Wind auf der Schlacke flatternd; die sehr hoch stehende Schlacke stark grün gefärbt.

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,76 |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|--|
| Anfängliches | 123,0 | 12°,2 | 0,4786 | 74,07 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 120,0 | 13 ,0 | 0,4743 | 71,41 |
| Nach Zulassung des Sauerstoffs | 154,3 | 13 ,8 | 0,5026 | 97,02 |
| Nach der Verbrennung | 137,0 | 13 ,8 | 0,4916 | 84,26 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 106,0 | 11 ,5 | 0,4470 | 59,77 |
| Nach Absorption des Sauerstoffs | 88,0 | 13 ,0 | 0,4287 | 46,15 |

1) Vol. der brennbaren Gase 24,46

2) Vol. der durch Verbrennung gebildeten Kohlensäure 24,49

3) Vol. des absorbirten Sauerstoffs 12,70

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 62,30 |
| Kohlenoxyd | 32,23 |
| Kohlensäure | 4,67 |
| Wasserstoff | 0,38 |
| Grubengas | 0,42 |
| | <hr/> 100,00. |

Versuch VI.

1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 12'

2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohलगicht 9' 4"

- 3) Pressung des Windes 17"
- 4) Temperatur des Windes 280° C.
- 5) Verhalten des Ofens: Gaarer ruhiger Gang; Tümpel- und Gichtflamme röthlich schwach leuchtend; Schlacke noch ziemlich grün; Form sehr hell; starker Gaarrauch.

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,76 |
|--|-------|-------------------|------------------|--|
| Anfängliches | 105,0 | 15°,0 | 0,5264 | 68,86 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 97,8 | 11 ,5 | 0,5160 | 63,66 |
| Nach Zulassung des Sauerstoffs | 135,0 | 14 ,8 | 0,5526 | 93,19 |
| Nach der Verbrennung | 119,8 | 15 ,0 | 0,5372 | 80,18 |
| Nach Absorption der gebildeten Kohlensäure | 89,8 | 13 ,0 | 0,5063 | 57,05 |
| Nach Absorption des Sauerstoffs | 68,7 | 14 ,7 | 0,4938 | 41,29 |

- 1) Vol. der brennbaren Gase 22,37
- 2) Vol. der gebildeten Kohlensäure 23,13
- 3) Vol. des absorbirten Sauerstoffs 13,77

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 59,93 |
| Kohlensäure | 7,56 |
| Kohlenoxyd | 28,57 |
| Grubengas | 2,53 |
| Wasserstoff | 1,41 |
| | <hr/> 100,00. |

V e r s u c h VII.

- 1) Einsenkung des Rohrs unter der Ofengicht 15'
- 2) Einsenkung des Rohrs unter der Kohlengicht 13'
- 3) Pressung des Windes 17",2

- 4) Temperatur des Windes 313° C.
 5) Verhalten des Ofens: Tümpelflamme stark hervorbrechend, leuchtend; Gichtflamme durchsichtig, röthlich bläulich; Form sehr hell; starker Gaarrauch; Erzgang ruhig; Schlacke schwach grünlich.

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,76 |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|--|
| Anfängliches | 117,2 | 12°,2 | 0,4786 | 70,57 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 111,6 | 12 ,5 | 0,4731 | 66,37 |
| Nach Zulassung von Sauerstoff | 153,2 | 12 ,5 | 0,5154 | 99,25 |
| Nach der Verbrennung | 139,5 | 12 ,5 | 0,5021 | 88,04 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 111,3 | 12 ,2 | 0,4718 | 66,07 |
| Nach Absorption des Sauerstoffs | 82,3 | 13 ,8 | 0,4426 | 44,47 |

- 1) Menge der entzündlichen Gase 21,90
 2) Gebildete Kohlensäure 21,97
 3) Absorbirter Sauerstoff 11,21

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Stickstoff | 62,96 |
| Kohlenoxyd | 31,61 |
| Kohlensäure | 5,95 |
| Wasserstoff | 0,24 |
| Grubengas | 0,24 |
| | <hr/> 100,00. |

Zusammenstellung der in den verschiedenen Teufen des Hohofens vorkommenden Gasmengen.

| | | | | | | | |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Tiefe unter der Ofengicht | 3' | 4' 5" | 6' | 7' 6" | 9' | 12' | 15' |
| Tiefe unter der Kohलगicht | 1' | 2' | 3' | 4' 9" | 7' 10" | 9' 4" | 13' |
| Zusammensetzung der Gase dem Volume nach | Stickstoff | 60,78 | 60,07 | 64,63 | 60,94 | 62,30 | 62,96 |
| | Kohlenoxyd | 26,29 | 25,31 | 27,94 | 32,59 | 32,23 | 30,61 |
| | Kohlensäure | 8,74 | 11,17 | 3,32 | 3,49 | 4,67 | 5,95 |
| | Wasserstoff | 1,96 | 1,41 | 2,30 | 2,32 | 0,38 | 0,24 |
| | Grubengas | 2,23 | 2,04 | 1,80 | 0,66 | 0,42 | 0,24 |
| | | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Werfen wir einen Blick auf diese Zusammenstellung, so ergeben sich einige Thatsachen, die eine nähere Betrachtung verdienen. Der bedeutende Kohlensäuregehalt in der oberen Gicht nimmt plötzlich ab, und bleibt sich dann, mit kaum merklicher Zunahme nach unten, ziemlich gleich. Diese plötzliche Zunahme muß als Folge einer Kohlensäure-Entwicklung in dem oberen Theile des Ofens betrachtet werden, welche bei der hier herrschenden Temperatur beginnt, und durch die hier auftretende Atmosphäre von Wasserdampf vorzugsweise begünstigt wird. Außerst merkwürdig, und ganz gegen die bisherige Annahme streitend, erscheint die fast ganz gleichbleibende Menge des Kohlenoxydgases von der zweiten Gicht an bis zu einer Teufe von 14 Fufs, und wahrscheinlich noch darüber hinaus.

Diese Thatsache scheint zu beweisen, dafs der Sauerstoff der eingeblasenen Luft, bei dem vorhandenen Ueberschuß von glühendem Kohlenstoff, sogleich zu Kohlenoxyd verbrennt, und dafs mithin die niedere Oxydationsstufe bei der Verbrennung gleich ursprünglich so lange gebildet wird, als nicht ein Uebermaafs von Sauerstoff vorhanden ist, um das gebildete Kohlenoxyd zugleich zu Kohlensäure zu verbrennen. Diese Ansicht wird durch den Umstand unterstützt, dafs die meisten einfachen Stoffe, bei ihrer directen Verbrennung, die niederen Verbindungsstufen bilden, und nur dann eine höhere, wenn die niedere selbst verbrennlich und Sauerstoff im Uebermaafs vorhanden ist. Der Phosphor z. B., ein gewifs nicht weniger verbrennlicher Stoff als die Kohle, wird bei geringem Luftzutritt in verbrennliche wasserfreie phosphorige Säure verwandelt, bei gröfserem hingegen sogleich zu Phosphorsäure oxydirt. Arsenik, Schwefel etc. geben bei der directen Verbrennung nur die niederen Oxydationsstufen, weil diese letzteren nicht selbst wieder verbrennlich sind. Das Vorkommen des Wasser-

stoffs im Gasgemenge erklärt sich aus einer Wasserzer-
setzung auf Kosten des reducirten Eisens. Aber nicht
nur das Eisen, sondern auch die Kohle bewirkt eine
solche Zersetzung. Denn leitet man Wasserdämpfe über
glühende Kohlen, so wird nur *freies Wasserstoffgas*,
Kohlensäure und Kohlenoxyd gebildet. Da sich an diese
bisher gänzlich verkannte Zersetzungserscheinung Betrach-
tungen knüpfen lassen, aus denen vielleicht neue Vor-
theile für den practischen Betrieb des Hohofenprocesses
hervorgehen könnten, so halte ich es nicht für überflüs-
sig hier die Analyse eines Gasgemenges anzuführen, wel-
ches durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende
Kohlen in einem Porcellanrohr erhalten war. Bei dem
Versuche, bei welchem die über Chlorcalcium geleite-
ten Gase unmittelbar im Quecksilbereudiometer aufge-
fangen waren, wurde zunächst eine Kohle benutzt, wie
sie bei der Meilerverkohlung von der besten Qualität
erhalten wird:

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,76 |
|---|-------|-------------------|------------------|--|
| Anfängliches | 106,6 | 14°,5 | 0,5200 | 69,29 |
| Nach Absorption der Koh- lensäure | 90,1 | 10°,5 | 0,4989 | 56,81 |
| Nach Zulassung von Sauer- stoff | 201,2 | 12°,0 | 0,6161 | 156,24 |
| Nach der Verbrennung | 129,0 | 12°,0 | 0,5410 | 86,09 |
| Nach Absorption der Koh- lensäure | 99,0 | 11°,8 | 0,5060 | 61,62 |
| 1) Volumen der brennbaren Gase | | | | 56,81 |
| 2) Bei der Verbrennung verschwundener Sauer- stoff | | | | 37,81 |
| 3) Bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure | | | | 24,90 |

Zusammensetzung dem Volume nach:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlensäure | 17,94 |
| Kohlenoxyd | 20,55 |
| Wasserstoff | 53,96 |
| Grubengas | 7,55 |
| | <hr/> 100,00. |

Da nur gasförmige Stoffe beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen gebildet werden, so muß sich das Volumen des Sauerstoffs zum Wasserstoff in den Zersetzungsproducten wie im Wasser, d. h. wie 1 : 2 verhalten. Aus der Analyse ergibt sich aber das Verhältniß 1 : 2,1 . . . Diese Abweichung ist leicht aus dem Umstande erklärlich, daß selbst die beste Meilerkohle beim Glühen noch Grubengas ausgiebt, welches natürlich bei dem eben angeführten Versuche entweichen, und das Verhältniß des Wasserstoffs bedeutend vergrößern mußte. Läßt man daher diesen Gehalt an Grubengas in dem Gasgemenge unberücksichtigt, so ergibt sich in der That das Verhältniß 1 : 1,9 . . .

Um indessen über diesen Gegenstand völlige Gewissheit zu erhalten, wurde der Versuch mit Kohle wiederholt, welche zuvor eine Zeit lang der Weißglühhitze ausgesetzt gewesen war:

| | Vol. | Temp. Celsius. | Druck. Meter. | Vol. b. 0° C. u. 0 ^m ,67 |
|---------------------------------|-------|-------------------|------------------|--|
| Anfängliches | 129,3 | 14°,7 | 0,5392 | 85,56 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 111,0 | 11 | 0,5206 | 73,03 |
| Nach Zulassung von Sauerstoff | 181,0 | 11 ,7 | 0,5818 | 132,84 |
| Nach der Verbrennung | 78,3 | 12 ,0 | 0,4884 | 48,15 |
| Nach Absorption der Kohlensäure | 40,8 | 11,1 | 0,4473 | 23,06 |

| | |
|--|-------|
| 1) Volumen der brennbaren Gase | 73,03 |
| 2) Verschwundener Sauerstoff | 36,75 |
| 3) Durch Verbrennung gebildete Kohlensäure | 25,09 |
| Zusammensetzung dem Volume nach: | |

| | |
|-------------|---------------|
| Wasserstoff | 56,21 |
| Kohlenoxyd | 28,96 |
| Kohlensäure | 14,63 |
| Grubengas | 0,19 |
| | <hr/> 100,00. |

Diese Analyse bestätigt daher die eben ausgesprochene Ansicht vollkommen. Das Verhältniß des Sauerstoffs und Wasserstoffs beträgt in der That in dem Gasgemenge 1 : 1,9 . . .

Sehr auffallend ist es, daß Kohlensäure und Kohlenoxyd genau in dem Atomenverhältniß von 2 zu 1 stehen — ein Umstand der indessen auch zufällig seyn kann. Die Analyse beweist zugleich das Irrige der Ansicht, daß bei der Zersetzung des Wassers durch Kohle Kohlenwasserstoff entstehe. Diese unrichtige, bisher allgemein verbreitete Meinung gehört zu den vielen in der Wissenschaft, welche ursprünglich vielleicht nur als Vermuthung aufgestellt, unvermerkt zur Thatsache gestempelt, als solche in die Lehrbücher mit übergegangen sind. Wenn diese Trennung der Bestandtheile des Wassers und ihre Verbindung zu Kohlensäure und Kohlenoxyd mit einer Wärme-Entwicklung verbunden ist, wie wir es bei den meisten, durch einfache Körper bedingten Zersetzungserscheinungen des Wassers wahrnehmen, so darf man diese Wärme als gewonnen betrachten, und es ließen sich in diesem Falle erhebliche Vortheile von dem Einleiten eines nicht zu großen Dampfstromes in den Kohlesack — *nicht die Form* — mit Wahrscheinlichkeit erwarten, die besonders bei einer Anwendung der Gichtflamme von Wichtigkeit seyn würden, da die Intensität der Wärme durch einen solchen Wasserstoff-

gehalt der Hohofengase bedeutend erhöht werden müßte. Fände aber eine solche, die Zersetzungserscheinung des Wassers begleitende Wärme-Entwicklung nicht statt, so würde die erzeugte *Quantität* der Wärme dieselbe bleiben. Denn die Kohle, welche in diesem Falle ohne Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff des Wassers verbrennt, macht ihr Aequivalent Wasserstoff frei, welches nach dem Welter'schen Gesetze gerade die Wärme bei der Verbrennung liefert, welche die direct mit Sauerstoff verbrannte Kohle erzeugt haben würde. Leider bietet die Wissenschaft kein Mittel dar, diese Frage a priori zu entscheiden, und selbst die Erledigung derselben auf experimentellem Wege ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Wie aber auch die erwähnte, in neuerer Zeit vielfach angeregte Frage entschieden werden möge: so viel folgt aus den angeführten Versuchen, daß Kohlenstoff die Wasserzersetzung in ähnlicher Weise bewirkt, wie Eisen, Zink und die übrigen hierher gehörigen Metalle, ohne selbst mit dem freiwerdenden Wasserstoff eine Verbindung einzugehen.

Fassen wir nun zum Schlusse das Ergebniss dieser theoretischen Betrachtungen zusammen, so erhalten wir ein deutliches und lehrreiches Bild von den Functionen der einzelnen Theile des Ofenschachtes. Es lassen sich drei Stationen, gleichsam Etagen, darin unterscheiden, in welchen dieser große Reductionsprocess vorbereitet, ausgeführt und vollendet wird.

Die erste ist durch eine copiose Wasserdampfentwicklung charakterisirt, erstreckt sich bis zu einer Tiefe von etwa 4 Fuß unter der obersten Kohlengicht, und versieht die Stelle eines *Röst- und Brennofens*: das freie und chemisch gebundene Wasser der Möllierung und des Brennmaterials entweicht, die thonigen Miner werden gebrennt, zu porösen, die Gichten leichter tragenden Massen vereinigt, und die Trennung der Kohlensäure

in der Möllering, durch die Gegenwart des Wasserdampfs begünstigt, erfolgt.

Der zweite Raum ist durch den über 30 Proc. sich belaufenden *Kohlenoxydgehalt* der hier herrschenden Gase charakterisirt, und erstreckt sich bis in die untersten Teufen der Rast. Man könnte ihn den *Reductionsraum* nennen. Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff dringen in die durch obige Röstung geöffneten Poren des Erzes ein, die Reduction zu Eisenoxyduloxyd beginnt, und schreitet vielleicht nach unten bis zur völligen Reduction fort, indem sich noch nicht bei der hier herrschenden Temperatur schmelzbare Kalksilicate bilden.

Der dritte Raum umfaßt das Gestell, und entspricht dem *Schmelzofen*. Die Bildung der Schlacke, der geschmolzenen sauren Silicate, beginnt, das Eisen wird vollständig reducirt und gekohlt, bis endlich Schlacke und Metall sich scheiden.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen gehe ich zu den Schlüssen über, welche sich aus diesen Untersuchungen für die Praxis ziehen lassen, und zwar zunächst zur Beantwortung der Frage:

- I. Auf welche Art lassen sich diese Gase am zweckmäßigsten ableiten, um als Brennmaterial verwandt zu werden?

Verfolgt man die Zusammensetzung der Gase von den oberen Gichten aus abwärts, so ergibt sich, daß man in einer Teufe von etwa 5 bis 7 Fufs das Maximum von verbrennlichen Bestandtheilen erreicht. In höheren Teufen die Gasarten abzuleiten scheint besonders aus dem Grunde verwerflich, weil die erhebliche Menge des hier verflüchtigten Wassers nicht nur die Verbrennung der Gase hindern, sondern auch die mannigfaltigsten Unbequemlichkeiten, bei der speciellen Benutzung derselben, zur Folge haben würde. Was die Ableitung selbst betrifft, so wird *eine bei der angegebenen Teufe im Ofenschacht angebrachte ringsörmige Spalte, mit nach*

unten gekehrter, etwas über die Mauerung hervorragender, trichterförmiger Ueberdachung, welche in den Ableitungskanal ausliefte, unstreitig diesen Zweck am vollständigsten erfüllen, da die Gase in der Mitte der Gichten nur wenig, an der glatteren Fläche des Kernschachts aber mit bedeutender Gewalt emporströmen. Die Anwendung eines, von oben herab in die Gicht gesenkten Rohres dürfte aus eben diesem Grunde, besonders aber deswegen nicht anwendbar seyn, weil dadurch unter solchen doch mindestens sechszölligen Röhren ein leerer Raum entstehen, und ein ungleiches Niedergehen der Gichten erfolgen würde ¹⁾. Der Widerstand, welchen der emporsteigende Luftstrom in den Kohlengichten erleidet, erzeugt ohne Zweifel eine hinlängliche Pressung, um die Gase durch die geeigneten Kanäle fortzutreiben. Würde aber auch dieser Widerstand zur Forttreibung derselben nicht hinreichen, so liesse sich leicht durch Anbringung eines Schornsteins an dem zur Verwendung der Gase bestimmten Ofen, der beabsichtigte Zweck sehr einfach erreichen. Bei einer solchen Einrichtung wird natürlich ein besonderer Verschluss der Ofengicht, welcher leicht ein Zurücktreten des Windes aus der Form zur Folge haben könnte, unnöthig.

Die nächste Frage, deren Beantwortung sich aus der gefundenen Zusammensetzung der Gase ergibt, ist:

II. Der wievielste Theil der im Hohofen erzeugten Wärme ist bei der bisherigen Nichtbenutzung der Gichtgase verloren gegangen?

Dem Welter'schen Gesetze zufolge verhält sich die Menge des in den Gasen als verbrannt enthaltenen Sauerstoffs zu dem für ihre vollständige Verbrennung nöthigen, wie die im Ofen in der Wirklichkeit entwickelte Wärme zu derjenigen, welche noch durch Verbrennung der entweichenden Gase erhalten werden kann. Wenden wir dieses Gesetz auf das, zur Benutzung als

1) Dieser Umstand ist seither durch die Erfahrung bestätigt worden.

am vortheilhaftesten zusammengesetzt befundene Gasmenge an, so ergibt sich das nachstehende Resultat:

| | Zusammensetzung dem Vol. nach | Vol. d. im Gemenge verbrannt enthalte- nen Sauerstoffs. | Vol. d. zur völligen Verbrennung nö- thigen Sauerstoff. |
|-------------|----------------------------------|---|---|
| Stickstoff | 60,94 | | |
| Kohlensäure | 3,49 | 3,49 | |
| Kohlenoxyd | 32,59 | 16,29 | 16,29 |
| Wasserstoff | 2,32 | | 1,16 |
| Grubengas | 0,66 | | 1,98 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 19,78 | <hr/> 19,43. |

Da diese Sauerstoffvolumina sich verhalten wie die Wärmemengen, welche durch ihre Verbrennung erhalten werden können, so ergibt sich aus der Proportion:

$$19,78 + 19,43 : 19,43 = 100 : x = 49,55,$$

dafs 49,55 Procent¹⁾, also ungefähr die Hälfte des Brennmaterials bei dem bisherigen Hohofenprocefs als Kohlenoxydgas gänzlich unbenutzt verloren gegangen ist.

Die Differenz von etwa 10 Proc., durch welche sich dieses Resultat von dem in meiner früheren, vorläufig mitgetheilten Berechnung unterscheidet, hat ihren Grund darin, dafs dabei die Zusammensetzung der in der obersten Gicht befindlichen Gase zum Grunde gelegt war, und wegen der nicht durch Verbrennung erzeugten, sondern aus dem Kalkstein der Möllering herrührenden Kohlensäure, einige durchschnittlich angenommene Elemente des Hohofenbetriebes mit in Rechnung gezogen werden mußten, welche bei der eben befolgten Methode gänzlich aufser Acht gelassen werden konnten. Dieser mit- hin nicht weniger als 50 Proc. betragende Abgang an Wärme umfaßt aber bei weitem noch nicht den ganzen

1) Bei dieser Berechnung ist auf den, aus der Möllering herrührenden Kohlensäuregehalt keine Rücksicht genommen. Könnte man ihn mit in Rechnung ziehen, so würde das Resultat noch etwas günstiger ausfallen.

Wärmeverlust, welcher durch das Entweichen dieser Gase bedingt wird. Denn die Wärme, welche zur Erhitzung derselben erforderlich war, geht ebenfalls verloren. Das dem Ofen dadurch entzogene Wärmequantum läßt sich einer Berechnung unterwerfen, wenn man dabei die Daten des Hobofenbetriebes zu Hülfe nimmt, und die Temperatur der Gichtgase durch einen Versuch bestimmt, wie sich aus der nachfolgenden Betrachtung ergeben wird.

Zu Veckerhagen wird mit einer durchschnittlichen Pressung von 1,1 Par. Fufs geblasen, durch eine 26,5 Par. Lin. im Durchmesser haltende Düse. Aus der Koch'schen von Buff verbesserten Formel:

$$G = 64,11 c d^2 \sqrt{\frac{h(0,094 b + h)}{267 + t^0}},$$

worin h den Mañometerstand in Pariser Fussen, c den diesem Stande entsprechenden Ausfluscoëfficienten, nämlich 0,831, b den Barometerstand in Pariser Linien, d den Durchmesser der Düse in Pariser Linien, und endlich t^0 die Temperatur der Gebläseluft in Centesimalgraden bedeutet, ergibt sich das Gewicht der pro Min. eingeblasenen Luft zu $10^{\text{ko}},432$).

An Kohlen wird nach einer monatlichen Durchschnittszahl $1^{\text{ko}},705$ pro Min. verbrannt, welche, einem Versuche zufolge, 0,017 Proc. Asche und 5 Proc. Feuchtigkeit enthalten.

Die Eisengewinnung beträgt, nach einer ähnlichen durchschnittlichen Rechnung, $1^{\text{ko}},0218$, bei deren Reduction also $0^{\text{ko}},3938$ Sauerstoff, in Verbindung mit Kohle, gasificirt werden. Von der Möllering wird pro Min. $4^{\text{ko}},0314$ durchgeschmolzen. Nun besteht aber diese nach einer genauen Analyse aus:

- 1) Die Rechnung würde noch schärfer ausgefallen seyn, wenn die Mañometermessung näher bei der Düse hätte angestellt werden können.

| | |
|--------------------------------|---------------|
| kieselsauren Salzen und Oxyden | 83,52 |
| Wasser | 13,00 |
| Kohlensäure | 3,48 |
| | <hr/> 100,00. |

Es entweichen daher pro Min. 0,1411 Kohlensäure aus derselben.

Fassen wir endlich diese Betrachtungen zusammen, so beträgt das Gewicht der der Gicht pro Min. entströmenden Gase an

| | |
|--|-----------------------------|
| ausgeblasener atmosphärischer Luft | 10 ^{ko} ,432 |
| an gasificirtem Sauerstoff aus dem Erz | 0 ,394 |
| an gasificirter Kohle | 1 ,688 |
| an Kohlensäure aus der Möllierung | 0 ,141 |
| also im Ganzen | <hr/> 12 ^{ko} ,655 |

Der Grad der Genauigkeit dieses Resultates läßt sich durch die Analyse der Hohofengase controliren. In einem Kilogramm derselben sind nämlich, der Analyse zufolge, an Kohlen enthalten:

| | |
|--------------------|---------------|
| in der Kohlensäure | 0,0150 |
| im Grubengase | 0,0076 |
| im Kohlenoxydgase | 0,1406 |
| | <hr/> 0,1632. |

Daher sind, nach Abzug der, aus der Möllierung entweichenden Kohlensäure, 1^{ko},924 Kohle in demjenigen Gasgemenge vorhanden, welches pro Min. durch den Schacht streicht. Den Betriebsregistern zufolge werden aber 1,688 Kohle gasificirt. Der Grund dieser verhältnißmäßig höchst unbedeutenden Differenz liegt ohne Zweifel in einem durch Zurückprallen bei der Form bewirktem Windverluste, der sich nie ganz vermeiden läßt.

Diese 12^{ko},655 besitzen, einem später anzuführenden Versuche zufolge, eine Temperatur von 993°,5 C. Nimmt

man die specifische Wärme dieser $12^{\text{ko}},655$, nach einer ebenfalls später angeführten Berechnung, zu $0,265$ an, so würden $12^{\text{ko}},655$ Wasser durch diese Wärmemenge auf $0,265 \times 993^{\circ},5$ oder $263^{\circ},27$ und 1^{ko} Wasser von 0° auf $3331^{\circ},70$ erhoben werden. Um diese $3331,7$ Wärme-Einheiten zu erzeugen, werden $\frac{3331,7}{7050} = 0,4725$ Koh-

len erfordert, welche also pro Min. ebenfalls noch unbenutzt verloren gehen. Die ganze Menge der verbrennenden Kohle beträgt aber $1^{\text{ko}},688$ pro Min. Daher entspricht die Wärme, welche die erhitzten Gase abführen, noch 28 Procent. Diese Wärme geht indessen nicht völlig verloren, da ein Theil davon noch benutzt wird, um die oberen Gichten, während sie bis zur Tiefe von 5 Fufs niedergehen, auf 993° zu erhitzen und die Feuchtigkeit in der Möllerung zu verdampfen. Der wahre Wärmeverlust würde sich aus einer Temperaturmessung der obersten Gicht ergeben. Allein eine solche ist nicht ausführbar, da die Temperatur der Gichtoberfläche, von einem Aufgeben zum andern, zwischen 0° und 600° variirt. Der wahre Wärmeverlust läßt sich daher genauer durch Rechnung finden, indem man die Wärme-Einheiten ermittelt, welche zur Erhitzung der oberen Gichten und zur Verdampfung des darin enthaltenen Wassers erforderlich sind. Die Masse der Beschickung, welche sich über der Schicht befindet, worin die Temperaturmessung vorgenommen wurde, ist 3 Fufs mächtig, entspricht daher einer Gicht und wiegt $615^{\text{ko}},6$. Da in der Minute $0,00132$ Gichten niedergehen, so werden $615,6 \times 0,00132$ oder $0^{\text{ko}},86$ der Beschickung in dieser Zeit auf 993° C. erhoben, und das darin befindliche Wasser verdampft. Die Wassermenge, welche nach der oben angeführten Analyse in den $0^{\text{ko}},86$ beschickten Kohlen enthalten ist, beträgt $0,1118$, und um sie zu verdampfen, werden $59,8$ Wärme-Einheiten oder $0,0084$ Kohlen erfordert. Da die ganze pro Min. verbrannte Kohlenmenge

- 1^{ko},688 beträgt, so ergibt sich, daß nur $\frac{1}{2}$ Procent der gesammten, im Ofen entwickelten Wärme zu dieser Verdampfung verwandt wird.

Die Menge der pro Min. niedergehenden, als wasserfrei angenommenen Beschickung beträgt 0,7453, welche daher auf 993° C. erhitzt wird. Nimmt man die specifische Wärme dieser Beschickung zu 0,340 an, so werden 0^{ko},7483 Wasser durch die zu dieser Temperaturerhöhung von 993° C. erforderliche Wärmemenge auf $993 \times 0,34 = 337^{\circ},6$ oder 1^{ko} Wasser auf 252°₆ erhoben. Zur Erzeugung dieser 252,6 Wärme - Einheiten werden aber $\frac{252,6}{7050} = 0^{\text{ko}},0358$ Kohlen erfordert, welche nach der Proportion:

$$1,688 : 0,0358 = 100 : x$$

2,12 Proc. der gesammten Wärme entsprechen. Zieht man nun endlich diese, bei der Austrocknung und Erhitzung der obersten Gicht aufgehende Wärmemenge von der, in einer Tiefe von 5 Fuß mit den Gasen entweichenden ab, so ergibt sich die Thatsache, daß 25,4 Proc. des Brennmaterials dadurch verloren gehen, daß die daraus entwickelte Wärme mit den erhitzten Gasen aus der Gicht entweicht. Zugleich folgt aber ferner noch daraus, daß bei dem bisherigen Hohofenproceß im Ganzen nicht weniger als 75 Procent, also ungefähr $\frac{3}{4}$ des ursprünglichen Brennmaterials gänzlich verloren gegangen ist.

So überraschend auch ein solcher Wärmeverlust auf den ersten Blick erscheint, so ist er doch bei näherer Betrachtung leicht erklärlich, wenn man das große Quantum der im Ofen entwickelten Wärme mit dem geringen Effecte vergleicht, der bei der Reduction und Schmelzung des Eisens, so wie der Schlacke erzielt wird.

Um sich in dieser Beziehung ein richtiges Urtheil zu bilden, ist es nicht uninteressant den Wärmeverbrauch in den verschiedenen Teufen des Ofens experimentiv zu

bestimmen. Nehmen wir mit Dumas an, daß die Temperatur des Ofens in und dicht über dem Gestell 2000° C. betrage, so muß die pro Min. durchgeschmolzene, $0^{\text{kg}},00132$ betragende Beschickung auf diese Temperatur erhoben werden. Im »Trocken- und Brenn-Raum« hat sie aber schon die Temperatur 1000° erreicht, und bedurfte zu dieser Erhitzung, wie wir gesehen haben, 2,6 Proc. des gesammten Brennmaterials. Um die doppelte Temperatur zu erlangen, muß sie noch eben so viel Wärme aufnehmen, als sie schon besitzt, wenn man die zur Bildung der Gase bei der Reduction nöthige Wärme der zur Verdampfung des Wassers in den oberen Gichten erforderlichen gleich setzt, welche Annahme unstreitig noch etwas zu gering ist. Bei der Reduction des Erzes werden ferner, den früheren Betrachtungen zufolge, durch Bildung von Kohlenoxyd pro Min. $0,0301$ Kohle gasificirt, welche 1,7 Proc. des gesammten Brennmaterials entsprechen. Die gesammte Consumption des Brennmaterials im »Reductionsraume« des Ofenschachts beträgt daher nur 4,3 Proc. vom ganzen, und die noch übrigen 18,6 Proc. Wärme werden daher im Gestell zur Schmelzung des Eisens und der Schlacke verwandt. Fassen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so erhalten wir die nachstehende Uebersicht des Wärmeverbrauchs in den einzelnen Theilen des Ofenschachts, die gesammte, aus dem Brennmaterial erhaltene Wärme = 100 gesetzt:

| | |
|--|-------------------|
| Wärmeverlust an der Gicht | 75,0 Proc. |
| Wärmebedarf im »Brenn- und Trocken-Raum« | 2,1 - |
| Wärmebedarf im »Reductionsraum« | 4,3 - |
| Wärmebedarf im »Schmelzraum« | 18,6 - |
| | <hr/> 100,0 Proc. |

Gehen wir nun zur Beantwortung der wichtigsten Frage über:

III. Zu welchen Zwecken lassen sich die Gichtgase am vortheilhaftesten benutzen?

Wenn wir das Kohlenquantum, welches mit den Gichtgasen bisher verloren gegangen ist, als ein bei der Eisengewinnung fallendes Nebenproduct betrachten, so wird es durch die allgemeinen Principien eines rationellen Fabrikationsbetriebes geboten, ein solches Nebenproduct bei der Hauptfabrikation, so weit es möglich ist, wieder zu Gute zu machen. Schliessen wir daher jede ferner liegende Verwendung aus, und beschränken wir uns zunächst auf den Eisenhüttenprocess selbst, so dürfen wir hoffen die Gase benutzen zu können:

- 1) zum Graueisen- und Rohstahleisen-Schmelzen;
- 2) zur Feuerung des Gebläse treibender Dampfmaschinen;
- 3) zur Production der für den Ofen nöthigen Kohlen.

Wenden wir uns daher zunächst zu den Betrachtungen:

1) Ueber die Benutzung der Gichtgase zum Eisenschmelzen.

Wenn man von dem Umstande ausgeht, dass im Veckerhagener Hohofen 5244 Pfund Kohlen in 24 Stunden verbrennt werden, und dass, der früheren Betrachtung zufolge, $\frac{3}{4}$, also 3933 Pfund davon bisher mit den Gichtgasen verloren gegangen sind, so ergiebt sich leicht die Menge des Eisens, welche sich durch dieses verlorene Brennmaterial würde schmelzen lassen. Beim Flammofenbetriebe werden nämlich zu Veckerhagen auf 100 Pfund Eisen 40,19 Pfund lufttrocknes Holz erfordert. Nähme man selbst an, dass der ganze Kohlengehalt dieses Holzes realisirt werden könnte, so würde dasselbe einem Kohlenquantum von 15,46 Pfund gleich kommen. Durch dieß mit den Gichtgasen verlorene Brennmaterial würden daher nicht weniger als 254 Centner Eisen in 24 Stunden geschmolzen werden können.

Allein die Möglichkeit einer solchen Benutzung der Gase zum Flammofenbetrieb hängt nicht sowohl von der Quantität der vorhandenen Wärme, als vielmehr von

ihrer Intensität ab. Denn steigt die Temperatur der durch die Gichtgase erzeugten Flamme nicht um ein Erhebliches über den Schmelzpunkt des grauen Eisens, d. h. über 1200° , so ist sie, wie groß auch das erzeugte *Wärmequantum* seyn mag, für diesen Zweck völlig unbrauchbar. Wir müssen daher zunächst die Temperatur bestimmen, welche die Flamme des brennenden Gasgemenges besitzt. Sie lässt sich aus der Zusammensetzung des Gases selbst, wie folgt, berechnen:

| | Zusammen- setzung dem Vol. nach | Zusammen- setzung dem Gew. nach. | Gewicht des zum Verbr. nöthigen Sauerstoffs. |
|-------------------|---------------------------------------|--|--|
| Stickstoff | 60,94 | 0,6090 | |
| Kohlensäure | 3,49 | 0,0545 | |
| Kohlenoxyd | 32,59 | 0,3246 | 0,1844 |
| Wasserstoff | 2,32 | 0,0016 | 0,0128 |
| Kohlenwasserstoff | 1,80 | 0,0103 | 0,0406 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 1,0000 | <hr/> 0,2378 entspricht 1,0206 atm. Luft. |

Ein Kilogramm der brennenden Gase giebt, nach der zur Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff berechnet, 640,86 Wärme-Einheiten. Diese Wärmemenge wird im Momente ihrer Entstehung einem 2,0206 Theile betragendem Gasquantum mitgetheilt, das aus den Verbrennungsproducten jenes Gases und dieser $1^{\text{kg}}, 0206$ Luft besteht. Wäre diese Wärme einem gleichen Gewichte oder 2,0206 Theilen Wasser zugeführt, so würde dieses dadurch auf $317^{\circ}, 26$ erhitzt seyn. Da nun die Temperaturen, auf welche gleiche Gewichte verschiedener Körper durch dasselbe Wärmequantum erhoben werden, umgekehrt ihren respectiven specifischen Wärmen proportional sind, so erhält man die Temperatur des brennenden Gasgemenges, wenn man die oben gefundene Zahl $317^{\circ}, 2$ durch die specifische Wärme der gebildeten Verbrennungsproducte dividirt. Ermitteln wir daher zunächst die speci-

fische Wärme des verbrannten Gasgemenges, welches, nach der Analyse berechnet, dem Gewichte nach besteht aus :

| | | | |
|---|---------|---|------------------------|
| Stickstoff | 0,6888; | diesem entspr. als Theil d. spec. Wärme | 0,1883 |
| Kohlensäure | 0,2928 | - - - - - | 0,0647 |
| Wasserdampf | 0,0184 | - - - - - | 0,0156 |
| 1,0000 Th. d. Gasgem. hat dah. eine spec. Wärme | | | 0,2686 ¹⁾ . |

Die Temperatur, welche die erkalteten Gase im günstigsten Falle bei der Verbrennung mit kalter Luft erreichen können, ist daher $\frac{317,2}{0,2686}$ oder 1180° C. Da

das Roheisen, nach Pouillet, erst bei 1200° C. flüssig wird, so ergibt sich aus den bisherigen Betrachtungen, *dafs die erkalteten, mit kalter Luft verbrennten Hohofengase nicht zum Eisenschmelzen benutzt werden können.*

Da jetzt fast allgemein beim Hohofenbetriebe die erhitzte Gebläseluft eingeführt ist, so entsteht zunächst die Frage, ob durch Verbrennung dieser Gase mit erhitzter Luft die Intensität der Wärme bis zum Schmelzpunkte des Eisens gesteigert werden könne. Nehmen wir an, dafs die zur Verbrennung von 1^{ko} Gas nöthigen 1^{ko},0206 Wind vorgängig auf 200° C. erhitzt worden, wie es gewöhnlich der Fall ist, so sind zu diesem Zwecke 54,78 Wärme-Einheiten erforderlich; denn wenn 1^{ko},0206 Luft auf 200° erwärmt werden, so erleidet dieselbe Menge Wasser durch diese Wärmemenge eine Temperaturerhöhung von $200 \times 0,2669$ oder 53°,38 C., und 1^{ko} Wasser wird dadurch auf $1,0206 \times 53,38$ oder 54°,78 C. erhitzt. 1^{ko} des verbrannten Gasgemenges, dessen specifische Wärme 0,2686 beträgt, erleidet daher eine Tem-

- 1) Bei dieser Berechnung sind die Bestimmungen von Laroche und Bérard zum Grunde gelegt, bei welchen die latente Wärme der Gase mit der specifischen zugleich gemessen wurde. Eine Correction der ersteren war daher hier unnöthig.

peraturerhöhung durch diese 54,78 Wärme-Einheiten, welche gleich ist $\frac{54,78}{0,2686}$. Die Temperaturerhöhung des gesammten, $2^{\text{ke}}0206$ ausmachenden Gasgemenges wird daher $\frac{54,78}{0,2686 \times 2,0206}$ oder $100^{\circ},9$ C. betragen. Bei Anwendung der erhitzten Luft ist daher die Temperatur des brennenden Gases $100,9 + 1180$ oder $1280^{\circ},9$ C., woraus abermals folgt, *dass die kalten, mit erhitzter Gebläseluft verbrannten Hohofengase ebenfalls nicht zum Eisenschmelzen benutzt werden können, weil die Temperatur unter den günstigsten Umständen nur 80° C. über den Schmelzpunkt des Eisens steigt* ¹⁾).

Die letzte und wichtigste Frage, welche endlich noch der Beantwortung vorliegt, ist die: Ob durch die Verbrennung der Gase, in dem glühenden Zustande, wie sie dem Ofenschacht entströmen, die zum Eisenschmelzen nöthige Temperatur erreicht werden könne.

Um diese Frage zu entscheiden, ist es nothwendig gewesen, eine Temperaturmessung der in einer Tiefe von 5 Fufs im Ofenschacht vorkommenden Gase anzustellen, die am 12. Nov. zu Veckerhagen vorgenommen worden ist. Ich habe mich dabei einer Methode bedient, die mit gehöriger Umsicht ausgeführt, einen hinlänglichen Grad von Genauigkeit gestattet, und die ihrer Einfachheit wegen jedem anderen *practischen* Verfahren zur Bestimmung solcher hohen Temperaturen vorgezogen zu werden verdient. Es wurde nämlich ein 142,3 Grm. wiegender, zwei Zoll breiter Kupferstreifen, von der

- 1) Dieses Resultat ist seitdem durch einen, zu Veckerhagen angestellten Versuch bestätigt worden, bei welchem die durch ein 6zölliges, senkrecht 7 Fufs tief in den Ofenschacht gesenktes Rohr gegen 60 Fufs weit fortgeführten und mit erhitzter Luft in einem kleinen Flammofen verbrannten kalten Gase eine Schmelzung des Eisens bewirkten, wobei dasselbe indessen nicht den nöthigen Grad der Flüssigkeit erlangte, um abgestochen werden zu können.

Dicke eines Kartenblatts dazu benutzt, welcher spiralförmig dicht aufeinandergewunden und an einem langen geglühten Clavierdraht befestigt war. Die große Oberfläche, welche ein solcher aufgewundener Streifen darbietet, bewirkt, daß wenn man ihn, selbst in glühendem Zustande, in kaltes Wasser einsenkt, in weniger als 30 Secunden eine völlige Ausgleichung der Temperaturen stattfindet. Taucht man diese Rolle bei verschiedenen Erhitzungen in dieselbe Menge kalten Wassers unter denselben Umständen ein, so wird sich die Wärmezunahme der Flüssigkeit wie die Temperatur der abgekühlten Rolle verhalten. Hat man aber die Wärmezunahme des Wassers für eine niedere, mit dem Thermometer meßbare Temperatur der Rolle bestimmt, so läßt sich jede andere höhere Temperatur derselben aus der Wärmezunahme des Wassers durch eine einfache Proportion finden, wenn man, was ohne erheblichen Fehler geschehen kann, die geringe Zunahme der Wärmecapacität des Kupfers bei höheren Temperaturen vernachlässigt. Die Abkühlung der Rolle geschah in einem dünnen Glaskolben, der bis zu $\frac{2}{3}$ mit 714 Grm. Wasser angefüllt, und dessen Abkühlung an der Luft bei verschiedenen Temperaturdifferenzen vorher genau ermittelt war. Das bei dem Versuche benutzte Thermometer hatte einen Umfang von 40° , und gestattete noch eine Ablesung von $\frac{1}{100}$ Grad der Centesimalskala.

Um zunächst eine Fundamentalbestimmung zu erhalten, wurde die Rolle in einem Chlorzinkbade der constanten Temperatur von 200° eine halbe Stunde lang ausgesetzt, und dann schnell im Wasser abgekühlt, dessen Temperatur dadurch von $12^{\circ},46$ C. auf $15,24$ erhöht wurde. Die Dauer des Versuchs betrug 1 Minute, die mittlere Temperaturdifferenz der Luft und des Wassers $1^{\circ},26$ C., und der Wärmeverlust des Wassers während des Versuchs $0^{\circ},02$. Eine Wärmezunahme des Wassers von $2^{\circ},78$ C. entsprach daher 200° C. Um nun die

Temperatur des Hohofens in einer Entfernung von 5 Fuß unter der Gicht zu ermitteln, wurde ein eisernes Rohr bis zu dieser Tiefe mit den Gichten niedergelassen, darauf mit einer Zange oben befestigt, und die Kupferrolle in dasselbe eingesenkt. Als sie nach halbstündigem Verweilen in diesem Rohre in dem Wasser abgelöscht wurde, stieg die Temperatur desselben von $10^{\circ},7$ auf $24^{\circ},41$. Die Dauer des Versuchs betrug 1', die mittlere Temperaturdifferenz der Luft und des Wassers 8° , und die Abkühlung 0,1. Daraus ergibt sich die Temperaturerhöhung des Wassers zu $13^{\circ},81$. Aus der Proportion:

$$2,78 : 13,81 = 200 : x$$

folgt daher, daß die Temperatur des Ofens in einer Tiefe von 5 Fuß $993^{\circ},5$ beträgt. Diese Zahl dürfte bei der Genauigkeit des Versuchs der Wahrheit sehr nahe kommen. Jedenfalls kann die Temperatur nicht niedriger seyn als die gefundene, da die sämtlichen Beobachtungsfehler verringern auf jene Zahl einwirkten. Zu bemerken ist ferner, daß wegen des Offenhaltens des Gichtdeckels die Temperatur des Windes bei dem Versuche bis auf 110° gesunken war, woraus sich schliesen läßt, daß bei gewöhnlichem Gange des Ofens die Hitze an jenem Punkte ohne Zweifel mehr als 1000° beträgt. Um den Einfluß dieser Temperatur auf die Erhitzung der brennenden Gase zu bestimmen, müssen wir zunächst abermals ihre Wärmecapacität ermitteln:

| | | | |
|-------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| Stickstoff | 0,6090 | liefert als Theil der specif. Wärme | 0,1665 |
| Kohlensäure | 0,0545 | - - - - - | 0,0120 |
| Kohlenoxyd | 0,3246 | - - - - - | 0,0769 |
| Wasserstoff | 0,0016 | - - - - - | 0,0053 |
| Kohlenwasserstoff | 0,0103 | - - - - - | 0,0043 |

1,000 des Gasgem. besitzt dah. eine spec. Wärme 0,2650.

Um 1^{ke} der Gase auf die Temperatur 1000° zu erheben, werden mithin $1000 \times 0,265$ oder 265 Wärme-Ein-

Einheiten erfordert. Diese vertheilen sich auf das $2^{\text{e}},0206$ betragende Gasquantum der Verbrennungsproducte, welche, wenn sie aus Wasser beständen, eine Temperaturerhöhung von $\frac{265}{2,0206} = 131^{\circ},1$ dadurch erleiden würden.

Da nun die Wärmecapacität der Verbrennungsproducte $0,2686$ beträgt, so beläuft sich der Zuwachs an Wärme, welchen die Flamme durch die ursprüngliche höhere Temperatur der sie bildenden Gase erleidet auf $\frac{131^{\circ},1}{0,2686}$

oder 488° . Bei der Verbrennung mit kalter Luft erreichen daher die erhitzt aus der Gicht strömenden verbrennenden Gase eine Temperatur von 1668° , die durch Anwendung von erhitzter Gebläseluft auf 1769° noch gesteigert werden kann. Als Endresultat dieser Untersuchung ergibt sich daher die Thatsache, *dafs die Hohofengase bei der Temperatur, bei welcher sie dem Schacht entströmen, mit kalter, besonders aber mit erhitzter Luft verbrannt, sich zum Eisenschmelzen sehr gut eignen.*

Erlauben es die Raumverhältnisse des Hohofens nicht, solche Gasöfen, wie man sie nennen könnte, am oberen Theile der Rauchmauer anzubringen, so wird man doch noch sehr bedeutende Vorthelle dadurch erlangen können, dafs man die Gase durch Röhrenleitungen in den herkömmlichen, zum Eisenschmelzen bestimmten Flammofen leitet und mit dem üblichen Brennmaterial verbrennt. Eine geringe Menge des letzteren wird in diesem Falle hinreichen, um den Gasen die zum Eisenschmelzen nöthige Temperatur wieder zu ertheilen, wenn sie solche bei ihrer Fortleitung verloren.

Nicht minder grofse Vorthelle, als die eben erwähnten, darf man ferner erwarten:

- 2) Von der Anwendung der Gichtgase, um dadurch bei dem Betriebe des Gebläses die nöthige Wasserkraft durch Dampfkraft zu ersetzen.

Ein Hohofen von der Gröfse des Veckerhagener bedarf zum Betriebe des Gebläses ungefähr zweier Pferdekkräfte. Es erfordert aber eine dieser Kraft entsprechende Henschel'sche Dampfmaschine stündlich zu ihrer Feuerung, 35 Pfund Buchenholz. Nehmen wir selbst an, dafs der ganze im Holze enthaltene Kohlengehalt bei der Verbrennung realisirt werden könnte, so entsprechen diese 35 Pfund Holz 13 Pfund Kohlen. Nun aber werden, den früheren Angaben zufolge, 218,5 Pfund stündlich im Hohofen verbrannt. $\frac{3}{4}$ davon, oder 163,8 Pfund, gehen bei dem jetzigen Hohofenbetriebe verloren; 13 ist aber nahe der 12te Theil von 163,8. Es ergibt sich daher aus dieser Betrachtung, *dafs höchstens $\frac{1}{12}$ des bisher verlorenen Brennmaterials eine Dampfkraft zu erzeugen im Stande ist, welche zum Betriebe des Hohofengebläses hinreicht.*

Es läfst sich mit Bestimmtheit voraussehen, dafs eine noch weit geringere Menge des Brennmaterials für den beabsichtigten Zweck genügen werde, da, was nie in der Wirklichkeit stattfindet, der ganze Kohlengehalt des Holzes bei der Verbrennung als wirksam angenommen worden ist, das in den Hohofengasen hingegen enthaltene Brennmaterial, in einer Form sich befindet, in der es sich besser als irgend ein bisher angewandtes zur Feuerung von Dampfapparaten eignet.

Die Vortheile, welche dem Eisenhüttenwesen aus dieser letzteren Anwendung der Gichtgase erwachsen werden, dürften sehr erheblich seyn, indem dadurch die Anlage der Hohöfen nicht mehr an das Vorkommen von Gefällen gebunden bleibt.

Was endlich die Benutzung der Gichtflamme zur Production des für den Hohofen selbst nöthigen Kohlenbedarfs anbelangt, so hat sich nicht nur die Möglichkeit,

sondern auch der große practische Werth einer solchen Anwendung bereits in der Erfahrung bewährt. Wie hoch sich aber die dadurch erlangten Vortheile belaufen und in welchem Verhältnisse sie zu dem bereits angeführten stehen, erfordert eine neue Experimentaluntersuchung, welche zweckmäßiger den Gegenstand einer besonderen Arbeit ausmachen wird.

II. *Ueber das Phänomen der Contraction bei der Bewegung flüssiger Körper durch enge Oeffnungen der Gefäße; von H. Buff.*

Die Wassermenge, welche durch Oeffnungen in dünnen Wänden wirklich ausströmt, ist bekanntlich um ein Beträchtliches geringer als die nach der beobachteten Geschwindigkeit berechnete Ausflußmenge, und man ist längst darüber einig, daß diese Verminderung mit den innerhalb der Oeffnung stattfindenden Seitenbewegungen, welche sich in einem Glasgefäße rings um die Oeffnung herum so leicht beobachten lassen, in Zusammenhang stehe.

Gewöhnlich denkt man sich, daß durch diese Seitenbewegungen die äußeren Fäden des ausfließenden Strahls von der mit seiner Axe parallelen Richtung abgelenkt werden, und daß dadurch die sogenannte *contractio venae* entstehe. Die Seitenbewegungen selbst aber leitet man von dem Umstande her, daß der Druck, welcher die Ursache der Ausflußgeschwindigkeit ist, sich von allen Richtungen nach der Oeffnung hin fortpflanzt. Diese Ansicht beruht offenbar auf einer unrichtigen Anwendung des hydrostatischen Gesetzes; denn von aller Bewegung, welche die Wassertheilchen innerhalb der Oeffnung zu erlangen vermögen, wird ihnen für die Aus-

flufsgeschwindigkeit nur diejenige zu Gute kommen, welche sie in der auf der Fläche der Oeffnung winkelrechten Richtung gewonnen haben; von dieser kann aber auch, unter Voraussetzung vollkommener Flüssigkeit, nichts verloren gehen.

Ueberhaupt kann im Augenblick des Ausflusses die Richtung der äußeren (von der Mitte entfernten) Wasserschichten keine andere seyn, als die der inneren, nämlich eine mit der Axe des Strahls parallele (es müßten denn einige Wassertheile einen stärkeren Druck als andere auszuhalten haben, was mit dem hydrostatischen Gesetze in directem Widerspruch steht). Die Contraction muß folglich darin ihren Grund haben, daß die Geschwindigkeit der Bewegung von der Mitte der Oeffnung nach dem Rande hin allmählig abnimmt.

Um das, was bei dem Ausfluß des Wassers durch enge Oeffnungen vorgeht, mit größerer Vorsicht verfolgen zu können, denke man sich zuerst eine cylindrische Wassersäule von festen Wänden umgeben. In dem Augenblicke, da diese Säule frei beweglich wird, wirkt zwar auf den obersten Querschnitt derselben von oben der ganze Atmosphärendruck, von unten nur der um die Höhe der Säule verminderte Atmosphärendruck; allein alle unteren Schichten verhalten sich, wie man leicht sieht, auf gleiche Weise, oder alle Schichten werden zugleich durch denselben Druck beschleunigt. Die Wassersäule muß daher gleichzeitig an allen Punkten einerlei Geschwindigkeit annehmen.

In einem weiten Gefäße mit enger Oeffnung kann die ganze flüssige Masse, mit Ausnahme der in der Nähe der Oeffnung befindlichen Theile, als ruhend angesehen werden. Die nach einander ausströmenden Theile (Schichten) beginnen also nicht, wie in dem vorhergehenden Falle, zugleich ihre Bewegung; vielmehr haben die vordersten, eben aus der Oeffnung tretenden, bereits das Maximum der Geschwindigkeit erreicht, in dem Augen-

blicke da die hintersten erst aus dem Zustande der Ruhe getreten sind. Die nothwendige Folge ist ein Zerreißen der auf einander folgenden Schichten. Die hierdurch entstehenden Lücken werden aber von den benachbarten Theilen ausgefüllt, und so entsteht die Seitenbewegung.

Man stelle sich nun einen Wasserstrahl vor, winkelrecht auf der Fläche der Oeffnung. Die vorderste Schicht desselben habe eben die Geschwindigkeit $\sqrt{4gh}$ erreicht, die hinterste eben die Bewegung begonnen, die Seitenwand des Strahls sey aber fest, dergestalt, daß die durch das Zerreißen der Schichten entstandene Lücken durch Seitenbewegung nicht ausgefüllt werden können, so würde die Ausflußmenge, wie dies in der Natur der gleichförmig beschleunigten Bewegung liegt, $ft\sqrt{gh}$ betragen müssen. Allein die angedeutete Voraussetzung findet nicht statt, die Lücken, welche zwischen den verschiedenen Schichten wegen ihrer ungleichen Geschwindigkeit entstehen, werden beständig von seitwärts zugeführtem Wasser ausgefüllt; so folgt nothwendig, daß die von allen Seiten zuströmenden Wasserfäden, indem sie mit den äußersten Fäden des Strahls zusammenstoßen, diesen eine Richtung mehr nach der Axe des Strahls ertheilen, ohne übrigens deren, mit dieser Axe parallele Geschwindigkeit im Geringsten zu verändern. Da diese Wirkung bis zu der Ausmündung fort-dauert, so werden die äußeren Fäden des Strahls allmählig nach dem Kerne desselben versetzt, ohne daß dadurch die Gesamtsumme ihrer Bewegung eine Aenderung erleidet.

Während also die Ausflußgeschwindigkeit wegen der durch die continuirliche Ausfüllung der Lücken möglich gewordenen stetigen Fortpflanzung des Drucks in der That auf $c = \sqrt{4gh}$ steigt, kann gleichwohl die Ausflußmenge nur $M = ft\sqrt{gh}$, wie nach der früheren Voraus-

setzung, betragen; denn durch den Druck lothrecht auf die Axe des Strahls konnte keine Bewegung gleichlaufend der Axe, d. h. keine Ausflusgeschwindigkeit, entstehen.

Allein indem die äusseren Fäden des Strahls durch den Seitendruck mehr und mehr nach der Mitte gedrängt werden, müssen die sie umgebenden und im Sinne der Ausflusgeschwindigkeit noch ruhenden Wassertheile allmähig ihre Stelle einnehmen, gelangen dadurch in die Fläche der Oeffnung, und werden dem auf dieselbe lothrecht wirkenden beständigen Drucke ausgesetzt. Sie erhalten dadurch eine Bewegung parallel mit der Axe des Strahls, die jedoch niemals die Geschwindigkeit des Kernstrahls $c = \sqrt{4gh}$ erreichen kann, weil die bewegende Kraft später in Wirksamkeit tritt.

Der mittlere Strahl, dessen Geschwindigkeit $c = \sqrt{4gh}$, ist demnach von Wasserfäden rings umgeben, deren Geschwindigkeit nach dem Rande der Oeffnung hin, in dem Maasse als sie der Einwirkung des Wasserdrucks später ausgesetzt wurden, allmähig von c bis zu 0 sich vermindert. Hierin liegt der Grund von der eigenthümlichen Form des ausfliessenden Strahls.

Um zu bestimmen, wie viel der äussere Theil des Strahls zu der Ausflusmenge beiträgt, hat man sich zu erinnern, daß diejenige des inneren Theils $f\sqrt{gh}$ bei der Geschwindigkeit $c = \sqrt{4gh}$ beträgt. Dieser innere Theil besitzt folglich den Querschnitt $\frac{f}{2}$ und den Durchmesser $\frac{d}{\sqrt{2}}$. Hieraus ergibt sich die Dicke des äusse-

$$\text{ren Ringes } \frac{d - \frac{d}{\sqrt{2}}}{2} = d \frac{2 - \sqrt{2}}{2.2}.$$

Die durch diesen Ring während einer Secunde ausgeströmte Wassermenge ist gleich dem kubischen Inhalte

eines Raums, der durch Rotation eines rechtwinklichen Dreiecks (von der Höhe $\sqrt{4gh}$ und der Basis $d \frac{2-\sqrt{2}}{2.2}$) um die Peripherie des Kernstrahls, erzeugt wird. Der Inhalt dieses Dreiecks ist $\frac{(2-\sqrt{2})d\sqrt{4gh}}{2.2.2}$.

Der Abstand seines Schwerpunktes vom Mittelpunkte der Oeffnung:

$$\frac{d}{2\sqrt{2}} + \frac{(2-\sqrt{2})d}{3.2.2} = d \frac{1+\sqrt{2}}{2.3},$$

folglich der kubische Inhalt selbst:

$$\frac{(2-\sqrt{2})d\sqrt{4gh}}{2.2.2} \times \frac{(1+\sqrt{2})2\pi d}{2.3} = 0,2357 f \sqrt{4gh}.$$

Durch den mittleren Theil der Oeffnung fließt in derselben Zeit die Wassermenge $f\sqrt{gh} = 0,50 f \sqrt{4gh}$.

Die ganze Ausflussmenge durch eine Oeffnung in dünner Wandfläche wird also, unter der Voraussetzung, dafs keine Hindernisse sich der Bewegung entgegensetzen, betragen:

$$M = 0,74 f \sqrt{4gh}.$$

Der Grund, warum auch unter den günstigsten Umständen nicht mehr ausfließen kann, liegt folglich nicht in einem eigenthümlichen, durch die Contraction erzeugten Widerstande, sondern darin, dafs das Wasser im Behälter nicht zugleich die Bewegung beginnen kann, vielmehr nur nach und nach aus der Ruhe zu der bei der Oeffnung wahrzunehmenden Geschwindigkeit überzugehen vermag.

Diese berechnete Ausflussmenge wird durch die hydraulischen Hindernisse: unvollkommene Flüssigkeit, Reibung der Wassertheile an einander und an den Gefäßwänden, Widerstand der Luft, noch beträchtlich vermindert, daher man durch directes Messen stets weniger gefunden hat. Die Versuche, welche zur Bestimmung der wirklichen Ausflussmenge zu verschiedenen Zeiten unter-

nommen wurden, haben jedoch zu ziemlich ungleichen Resultaten geführt, welche zwischen 0,58 bis 0,70 statt $0,74\sqrt{4gh}$ schwanken. (Man vergleiche Gehler's phys. Wörterbuch, neue Bearbeitung, Bd. V, Art. Hydrodynamik.)

Ich entschloß mich daher diese Frage, mit Rücksicht auf die vorher entwickelte Theorie, einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Durch einige vorläufige Versuche überzeuete ich mich bald, daß der Ausfluß bei constant erhaltenem Wasserdrucke nicht leicht zu genauen Resultaten führen kann, weil die durch den Zufluß bewirkte unregelmäßige Bewegung im Gefäße auf die Bildung eines gleichförmig ausfließenden Strahls störend einwirkt, und die Ausflußmenge bald mehr, bald weniger vermindert. Ich zog daher vor diese letztere bei abnehmendem Niveau zu messen.

Zu dem Ende wurde ein Blechkasten von 40 Par. Zoll Höhe seinem Inhalte nach genau gemessen, indem man ihn mittelst eines sehr genau graduirten Glasgefäßes nach und nach anfüllte, die Zunahme aber an einer getheilten Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, die mit dem inneren Raume communicirte, beobachtete. Da jedesmal eine gleiche Menge Wasser, nämlich 1500 C. C. zugesetzt wurde, so mußten die Differenzen des beobachteten Ansteigens im Glasrohre anzeigen, bis zu welchem Grade der Blechkasten als cylindrisch angesehen werden durfte.

| Inhalt d. Kastens. Litre. | Beobacht. Höhen am Glasrohr. | D. D. | Querschnitt des Kastens. Quadratlilien. |
|------------------------------|---------------------------------|-------|--|
| 0 | 6''' | 0 | |
| 1,5 | 39 ,5 | 33,5 | 3900,6 |
| 3,0 | 72 ,8 | 33,3 | 3924 |
| 4,5 | 105 ,8 | 33,0 | 3959,6 |
| 6,0 | 138 ,9 | 33,1 | 3947,7 |

| Inhalt d. Kastens. Litre. | Beobacht. Höhen am Glasrohr. | <i>D. D.</i> | Querschnitt des Ka- stens. Quadratlinien. |
|------------------------------|---------------------------------|--------------|--|
| 7,5 | 172",3 | 33,4 | 3912 |
| 9,0 | 205 ,1 | 32,8 | 3984 |
| 10,5 | 238 ,4 | 33,3 | 3924 |
| 12,0 | 271 ,5 | 33,1 | 3947,7 |
| 13,5 | 305 ,3 | 33,8 | 3866 |
| 15,0 | 338 ,45 | 33,15 | 3946 |
| 16,5 | 371 ,0 | 32,55 | 4014 |
| 18,0 | 404 ,0 | 33,0 | 3959,6 |
| 19,5 | 436 ,6 | 32,6 | 4008 |
| 21,0 | 469 ,2 | 32,6 | 4008 |

Man sieht, daß der Kasten zwar nicht genau cylindrisch war, daß jedoch die Abweichung auf die Höhe von 5 bis 6 Zoll hin überall unmerklich war.

An der einen Seite des Kastens, unten, konnten verschiedene Oeffnungen in dünner Platte angeschraubt werden ¹⁾, in der Art, daß das Wasser unmittelbar (also ohne vorher irgend eine Contraction zu erleiden) zu derselben gelangte. Eine genaue Beobachtung zeigte, daß wenn die getheilte Glasröhre lothrecht stand, ihr Nullpunkt 0,8 Par. Lin. über dem Mittelpunkte der Oeffnung sich befand. Zu den beobachteten Druckhöhen ist also jedesmal 0",8 hinzuzufügen.

Der Kasten wurde, während man die Oeffnung mit dem Finger zuhielt, mit Wasser bis oben angefüllt. Dann liefs man auslaufen, und begann die Secunden von dem Augenblicke an zu zählen, da die sinkende Wassersäule den Theilstrich 38" erreichte. Um diesen Punkt genau genug treffen zu können, war hinter dem Glasrohr ein Spiegelstreifen angebracht, der gestattete den Theilstrich

1) Die hierzu gewählten Oeffnungen sind dieselben deren ich mich bei meinen Versuchen über die Ausströmungsgesetze der Luft bediente, und deren Durchmesser ich als sehr genau bekannt ansehen durfte. Der innere Rand jeder dieser Oeffnungen bildet eine scharfe Schneide.

doppelt zu sehen. Das Auge wurde nun so gehalten, daß der Theilstrich und sein Bild in dieselbe gerade Linie fielen, die Secunden gezählt, und der Moment erfaßt, da der sinkende Meniskus der Wassersäule diese Linie durchschneidet. Auf diese Weise wurde es möglich selbst Zwischentheile von Secunden noch beiläufig zu schätzen.

Ganz auf dieselbe Art wurden auch die folgenden niederen Druckhöhen mit der Zeit verglichen.

Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt; μ bedeutet den Ausflussscoefficienten; die den verschiedenen Druckhöhen entsprechenden Werthe desselben sind mit Hülfe der Formel

$$\mu = \frac{F(\sqrt{h} - \sqrt{h'})}{t\sqrt{g}}$$

berechnet worden.

Die Temperatur während der Dauer der Versuche betrug 17° C. Man suchte die des Wassers mit derjenigen der Luft möglichst gleich zu erhalten.

Ausflußöffnung von 4,848 Par. Lin. Durchmesser.

| Beobachtete Druckhöhen in Zollen. | Zeitunterschiede in Secunden. | μ . |
|--------------------------------------|----------------------------------|---------|
| 38 | 0 | |
| 20 | 41,1 | 0,653 |
| 8 | 39,5 | 0,659 |
| 1 | 42,4 | 0,682. |

Ausflußöffnung von 3,661 Lin. Durchmesser.

| | | |
|----|------|-------|
| 38 | 0 | |
| 28 | 36,4 | 0,664 |
| 20 | 33,8 | 0,669 |
| 12 | 41,6 | 0,674 |
| 8 | 25,9 | 0,688 |
| 3 | 44,3 | 0,687 |
| 1 | 29 | 0,693 |

Ausflußöffnung von 2,084 Lin. Durchmesser.

| Beobachtete Druckhöhen in Zollen. | Zeitunterschiede in Secunden. | μ. |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------|
| 38 | 0 | |
| 33 | 56 | 0,6440 |
| 28 | 61 | 0,6456 |
| 24 | 51,7 | 0,6464 |
| 20 | 55,8 | 0,6535 |
| 16 | 62 | 0,6531 |
| 12 | 69,4 | 0,6610 |
| 8 | 82,4 | 0,6628 |
| 5 | 75,9 | 0,6673 |
| 3 | 63,8 | 0,6760 |
| 2 | 39,6 | 0,6849 |
| 1 | 50,4 | 0,6918 |

Eine mehrfache Wiederholung dieser Versuche führte im Wesentlichen immer zu demselben Resultate, daß der Ausflußcoëfficient bei steigender Druckhöhe abnimmt. Um das Gesetz dieser Veränderlichkeit auch bei größeren Ausflußgeschwindigkeiten zu prüfen, wurde ein genau cylindrisches Blechgefäß von etwa $1\frac{1}{2}$ Fufs Höhe mit einem langen Rohr von 15 Par. Lin. Durchmesser und 34 Fufs Höhe in Verbindung gesetzt. An der Seite des Cylinders befand sich ein in Linien getheiltes und mit einem Spiegel versehenes Glasrohr, um die Höhe des Wasserstandes im Gefäße über einem beliebig angenommenen Nullpunkte zu messen. Am oberen Ende des Rohrs, da wo es in den Cylinder einmündete, konnten die verschiedenen Oeffnungen luftdicht aufgeschraubt werden. Nahe unter dieser Oeffnung, und zwar 49" unter dem Nullpunkte der Skale, communicirte mit dem inneren Theile des Rohrs ein Quecksilbermanometer oder abgekürztes Barometer, dessen Stand während des Versuchs, abgezogen von dem gleichzeitigen Barometerstande, die Gröfse des Luftdrucks anzeigte, welcher sich in Folge

der unter der Ausflußöffnung schwebenden Wassersäule zu dem im Gefäße stattfindenden Wasserdrucke addirte.

Das untere Ende des Rohrs tauchte in ein mit Wasser ganz angefülltes Glasgefäß, so daß also der untere Wasserspiegel im ganzen Laufe des Versuchs unveränderlich bleiben mußte.

1) Ausflußöffnung von 3,661 Par. Lin Durchmesser.

Temp. des Wassers 7°; der Atmosphäre 8°.

Barometerstand auf 0° reducirt 326,13 Linien.

Der Stand des Manometers zeigte sich unveränderlich zu 7 Lin.

Die Höhe der Saugsäule betrug folglich 319,13 Lin.

Quecksilber oder 4340 Linien Wasserhöhe.

| Höhe des Wasserstandes über dem Nullpunkte der Skale in Linien. | Zeit des Ausflusses. Sekunden. |
|---|--------------------------------|
| 144 | 0 |
| 120 | 33 |
| 108 | 50 |
| 96 | 66. |

Die ganz ausgeflossene Wassermenge betrug 31,675 Litres, und hiernach berechnet $\mu = 0,6348$.

2) Dieselbe Ausflußöffnung und Temperatur.

Barometerstand auf 0° reducirt 333,62 Lin.

Manometerstand 6,5 -

Daher Quecksilbersaugsäule 327,12 Lin. oder in Wasser berechnet 4449 Lin.

| Höhe des Wasserstandes über dem Nullpunkte der Skale. | Zeit des Ausflusses. |
|---|----------------------|
| 192 | 0 |
| 144 | 8,5 |
| 108 | 15 |
| 72 | 21,5 |
| 24 | 30 |
| 12 | 32,1. |

Das bei diesem Versuche gebrauchte cylindrische Reservoir war enger als im vorhergehenden Versuche, und die ganze Ausflussmenge betrug hier nur 15,600 Litres; hiernach ergab sich:

$$\mu = 0,6363.$$

Bei Anwendung der engeren Oeffnung blieb der Stand des Manometers nicht unveränderlich, sondern stieg gegen das Ende des Versuchs.

Das zur Aufnahme der Oeffnungen bestimmte Schraubengewinde wurde jetzt am oberen Ende des Rohrs abgenommen und unten angelöthet, so daß man die verschiedenen Oeffnungen unten einsetzen konnte. Nahe über dem unteren Ende wurde durch eine Seitenöffnung ein aufwärts gekrümmtes Glasrohr eingeführt, welches mit einem doppeltschenklichen Quecksilbermanometer vermittelt eines Hahnes in Verbindung stand. Diese Vorrichtung diente, um den Wasserdruck, unabhängig von den Bewegungshindernissen, direct messen zu können. Man liefs zu dem Ende bei voll gehaltenem Gefäße das Wasser eine kurze Zeit ausfliessen, bis das Quecksilber im Barometerrohr in Ruhe gekommen war, schlofs dann den Hahn und bestimmte die Quecksilberhöhe in beiden Schenkeln.

3) Ausflußöffnung von 3,661 Lin. Temperatur 7°.

Stand des Manometers bei voll erhaltenem Gefäße auf 0° reducirt 362,5 Lin. Quecksilber oder in Wasser berechnet 4930 Linien.

| Beobachteter Stand über dem Nullpunkte der Skale. | Zeit des Ausflusses. |
|--|----------------------|
| 192 | 0 |
| 108 | 15 |
| 24 | 29.5 |
| 12 | 31.5. |

Die Ausflussmenge betrug 15,6 Litres bei einer mittleren Druckhöhe von 4840 Linien Wasser.

Hiernach wurde gefunden:

$$\mu = 0,6320.$$

Bei diesem Versuche strömte das Wasser durch die Ausflußöffnung in die freie Luft, dagegen bei dem Versuche No. 2 in einen fast leeren Raum. Der geringe Unterschied der in beiden Fällen erhaltenen Resultate zeigt, daß der Widerstand der äußeren Luft auf die Verminderung des Ausflusses einen nur sehr geringen Einfluß äußert.

4) Ausflußöffnung 2,084 Lin. Temp. 8° C.

Höchster Stand des Manometers bei 0° = 3685"
in Wasser ausgedrückt 5012"

| Beobachteter Stand über dem Nullpunkt der Skale. | Zeit des Ausflusses. | |
|---|----------------------|-------|
| | I. | II. |
| 192 | 0 | 0 |
| 144 | 25,4 | 26,1 |
| 108 | 44,5 | 45,1 |
| 60 | 70 | 71,2 |
| 12 | 95 | 97,3. |

Aus dem einen dieser Versuche ergab sich $\mu = 0,6412$

Aus dem anderen - - - - $\mu = 0,6262$

5) Das Fallrohr wurde so weit abgekürzt, daß bei derselben Ausflußöffnung wie vorher der höchste Stand des Manometers nur noch 213 Linien Quecksilber ausmachte oder einem Wasserdrucke von 2897 Linien entsprach.

| Beobachteter Stand über dem Nullpunkt der Skale | Zeit des Ausflusses. |
|--|----------------------|
| 192 | 0 |
| 144 | 33 |
| 96 | 66,1 |
| 60 | 91,9 |
| 36 | 105 |
| 24 | 117 |
| 12 | 125,5. |

Man findet $\mu = 0,6414$.

Die Vergleichung aller vorhergehenden Versuche lehrt, daß die durch enge Oeffnungen wirklich ausfließende Wassermenge in allen Fällen geringer ist, als die ohne Rücksicht auf Bewegungshindernisse berechnete; daß jedoch bei niedrigen Druckhöhen die wirkliche der berechneten Ausflußmenge sehr nahe kommt, während der Unterschied bei größeren Druckhöhen, und folglich größeren Ausflußgeschwindigkeiten, allmählig zunimmt, doch so, daß in der Praxis der Ausflußcoefficient für alle Druckhöhen, die 2 Fufs und mehr betragen, als eine constante GröÙe ohne bedeutenden Fehler angesehen werden darf.

Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten Resultate wird noch größer bei größerer Beweglichkeit der ausfließenden Theile, wie aus folgenden vergleichenden Versuchen mit Wasser und Weingeist augenscheinlich hervorgeht. Als Reservoir diente der schon früher beschriebene 40 Zoll hohe Blechkasten.

Ausflußöffnung von 2,084 Lin. Durchmesser.

| Beobacht. Druck- höhe. Zolle. | Wasser. Zeitunterschiede. | μ . | Weingeist. Zeitunterschiede. | μ . |
|----------------------------------|------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
| 20 | 0 | 0 | | |
| 16 | 62 | 0,6535 | 61 | 0,6630 |
| 12 | 69,4 | 0,6610 | 68,4 | 0,6706 |
| 8 | 82,4 | 0,6628 | 80,8 | 0,6760 |
| 5 | 75,9 | 0,6673 | 75,5 | 0,6708 |
| 3 | 63,8 | 0,6759 | 61,6 | 0,7002 |
| 2 | 39,6 | 0,6849 | 37,9 | 0,7138 |
| 1 | 50,4 | 0,6918 | 48 | 0,7278 |

Ausfluß durch cylindrische Ansätze.

Das Wasser, indem es aus einem weiteren GefäÙe in ein cylindrisches Rohr einströmt, erleidet, wie bei Oeffnungen in dünnen Wänden, eine Contraction, daher das Rohr anfänglich nicht ausgefüllt werden kann. Weiterhin aber, wo der zusammengezogene Strahl sich

wieder ausbreitet, berührt er die Röhrenwände, benetzt dieselben und füllt nunmehr das Rohr vollkommen aus, dergestalt, daß der ausfließende Strahl einen größeren Querschnitt als der einfließende besitzt. Es ist bekannt, daß in diesem Falle, bei sehr beträchtlich verminderter Geschwindigkeit eine größere Wassermenge als durch eine gleich weite Oeffnung in dünner Wandfläche ausströmt.

Diese Vermehrung der Ausflussmenge findet nicht statt, wenn sich das Wasser in einen luftleeren Raum ergießt. Hierauf hat schon Hachette aufmerksam gemacht, und ich habe mich davon durch folgende Versuche überzeugt, welche mit dem schon beschriebenen, mit einem Fallrohr von 34 Fufs Länge versehenen Blechapparat angestellt worden sind.

- 1) Ein Bleirohr von 18 Lin. Länge und 3,75 Linien Durchmesser war am oberen Ende des Fallrohrs luftdicht eingesetzt.

Temperatur des Wassers 7° bis 8° C.

Barometerstand bei 0° 333,62 Linien.

Stand des Manometers während des Ausflusses 7 Lin.

Die Quecksilbersaugsäule betrug also 326,62 Linien oder in Wasser ausgedrückt 4442 Linien.

Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale.

Zeit des Ausflusses.

192

0

144

8

24

28

12

30.

Die ganze Ausflussmenge betrug 15,6 Litres.

Hiernach berechnet $\mu = 0,6493$.

- 2) Messingrohr von 5,5 Lin. Länge und 3,875 Linien Durchmesser. Temperatur, Barometer- und Manometerstand wie vorher.

Beob-

| Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale. | Zeit des Ausflusses. |
|--|----------------------|
|--|----------------------|

| | |
|-----|-------|
| 192 | 0 |
| 108 | 13 |
| 24 | 26,5 |
| 12 | 28,4. |

Man findet $\mu=0,6424$.

- 3) Das Bleirohr wurde am unteren Ende des Fallrohrs eingesetzt.

| Beobachteter Wasserstand. | Zeit des Ausflusses. |
|---------------------------|----------------------|
|---------------------------|----------------------|

| | |
|-----|-------|
| 192 | 0 |
| 108 | 11,5 |
| 12 | 23,5. |

Man findet $\mu=0,8287$.

- 4) Ein cylindrisches Rohr von Messing, 4,3 Lin. lang und 2,79 Lin. weit, wurde unten eingesetzt. Stand des Barometers bei voll erhaltenem Reservoir, auf 0° reducirt, betrug 367 Lin., entsprechend einer Wasserdruckhöhe von 4991 Linien.

| Beobachteter Wasserstand über dem Nullpunkte der Skale. | Zeit des Ausflusses. |
|--|----------------------|
|--|----------------------|

| | |
|-----|-------|
| 192 | 0 |
| 144 | 11 |
| 108 | 19 |
| 60 | 30,1 |
| 12 | 41,5. |

Man findet $\mu=0,8210$.

Die am Rande der Oeffnung ausströmenden Wasserfäden zertheilten sich zu einen stark divergirenden Strahlenkegel, während der mittlere Theil des Strahls einen dichteren Kern bildete.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß der freie Zutritt der Luft zur Hervorbringung eines vermehrten Ausflusses nothwendig ist. Offenbar wirkt hierbei der Luft-

druck auf ähnliche Weise, wie bei dem Spiele einer Pumpe; einerseits nämlich beschleunigt er den Einfluß der Wassertheile aus dem Reservoir in das Rohr, während er andererseits den Ausfluß aus dem letzteren in demselben Verhältnisse verzögert.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Wasserdruckhöhen, welche den Luftdruck mehrmals übertreffen, der Einfluß kurzer cylindrischer Ansätze abnimmt und zuletzt ganz verschwindet.

Ein Gewinn an Bewegung wird übrigens durch Anbringung kurzer cylindrischer Ansätze in keinem Falle erzielt, wie die folgende Betrachtung zeigt:

Gesetzt man habe gefunden, daß bei Anwendung eines kurzen Ansatzes die Ausflußmenge betrug $M = 0,80 cf$; wo $c = \sqrt{4gh}$.

Da das Rohr voll ausströmte, so war die zugehörige Geschwindigkeit $= 0,80 c$.

Bei einer gleich weiten Oeffnung in dünner Wand würde die Ausflußmenge $0,64 fc$, die Geschwindigkeit aber c betragen haben.

Die Gesamtsumme der Be-

wegung im ersten Falle ist $0,80 cf \times 0,80 c = 0,64 fc^2$

Im zweiten Falle aber $0,64 cf \times c = 0,64 fc^2$

Auf diese Art würde man die Wassermenge, welche durch Anbringung eines cylindrischen Ansatzes erhalten wird, aus derjenigen, welche einer gleich weiten Oeffnung in dünner Wand entströmt, jederzeit im Voraus berechnen können, wenn der Strahl bei seiner Ausmündung aus dem Rohr an allen Punkten dieselbe Geschwindigkeit besäße. Letzteres ist jedoch niemals genau der Fall.

Der Vollständigkeit wegen erlaube ich mir noch einige Versuche beizufügen, welche bei geringeren Druckhöhen mit dem 40 Zoll hohen Blechkasten aufgestellt worden sind.

Zur Ausmündung diente ein cylindrischer Ansatz von 2,79 Linien Weite und 4,3 Lin. Länge.

Temperatur der Luft 13°, des Wassers 9°.

| Beobachtete Druckhöhe. Par. Zolle. | Zeitunterschiede. Secunden. | μ . |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------|
| 38 | 0 | |
| 28 | 51 | 0,8255 |
| 20 | 46,9 | 0,8286 |
| 12 | 57,3 | 0,8404 |
| 5 | 70 | 0,8400 |
| 2 | 45,5 | 0,8608 |
| 1 | 22,8 | 0,8547. |

III. Ueber die Beobachtung von Netzhautbildern; von C. L. Gerling in Marburg.

Aus den interessanten Aufsätzen von Volkmann im XXXXV. Band dieser Annalen ersehe ich, daß bei Untersuchungen über Physiologie des Auges, welche die Beobachtung von Netzhautbildern erfordern, die reine *Darstellung* derselben fortwährend eine Hauptschwierigkeit zu bilden scheint, indem der Verfasser, S. 215, um die Festigkeit und Gestalt des Augapfels zu erhalten, und die beulenförmige Auftreibung zu verhindern, zum Zurücklassen der inneren Schicht der Choroidea sich entschließt, womit doch immer ein großes Opfer an der Deutlichkeit der Bilder verbunden seyn muß. Deshalb ist es vielleicht angemessen, wenn ich einige Kunstgriffe, deren ich mich mit großem Nutzen bei ähnlichen Untersuchungen vor mehreren Jahren bedient habe, jetzt noch veröffentliche, obwohl ich die Arbeit selbst, wovon diese Untersuchungen nur einen Theil ausmachten, nachher aufgeben mußte.

Es war damals von Magendie die Meinung aufgestellt, daß die von nahen und fernen Gegenständen herrührenden Bilder gleichmäfsig auf die Netzhaut fielen, und daß deshalb keine Untersuchung über Accommodation des Auges nöthig sey. Mile hatte (*Journal de physiologie par Magendie, Tom. VI p. 171*) gegen diese Meinung ganz richtig eingewandt, daß die Thatsache, worauf sie sich stützte, daß man nämlich durch die Sclerotica weißer Kaninchen, Tauben u. s. w. hindurch die Netzhautbilder deutlich sieht, gleichviel ob die Gegenstände nahe oder entfernt sind, nichts dafür bewiese; er hatte aber kein Mittel angegeben den *Platz* des Bildes durch's *Experiment* zu bestimmen. Ich wünschte nun zur Ergänzung dessen diese Bestimmung durch die Parallaxe des Bildes zu veranstalten, auf ähnliche Weise wie man bei Fernröhren die Parallaxe der Fäden bestimmt und wegschafft; mußte mir also zu dem Ende vorerst recht saubere Netzhautbilder verschaffen, und versuchte deshalb die Augen, ohne ihre Gestalt zu ändern, mit einer *künstlichen Netzhaut* zu versehen. Dieß gelang mir auch nach einiger Uebung sehr gut bei einer beträchtlichen Anzahl Augen von Hausthieren, namentlich Ochsen und Pferden. Menschaugen habe ich nicht so präparirt, zweifle aber nicht am Erfolg. Bei Augen von Fischen, deren ich freilich auch nur wenige und kleine bekam, hätte ich, meiner Methode wegen, zu harte Sclerotica nicht anwenden können; vielleicht kann ihr aber wenigstens eine ähnliche substituirt werden.

Das Auge, welches ich präpariren will, nehme ich zuerst aus dem Cadaver vorsichtig so heraus, daß von den am Augapfel sitzenden Muskeln und Häuten ein guter Antheil daran hängen bleibt. Um jeder Gestaltveränderung durch Quetschung u. s. w. vorzubeugen, lasse ich es sodann, schon beim Reinpräpariren des hinteren Theils der Sclerotica, mit seinen Anhängseln auf dem Wasser schwimmen, von dem es nun nicht eher weg-

genommen wird, bis die ganze Arbeit fertig ist. Nun mache ich auf der Sclerotica, an dem Platz, wo ich demnächst das Bild beobachten will, zuerst einen Kreuzschnitt (bei Ochsenaugen, von etwa 15 Millimetern langen Schnitten) bis auf die Choroidea, doch ohne diese zu verletzen. Dieser Kreuzschnitt ist für mich der bei weitem schwierigste Theil der Operation, da ich denselben nur durch unzählig viele, ganz kleine Schnitte mit einer spitzen Scheere zu meiner Zufriedenheit ausführen kann, und dazu, bei einem Ochsenauge, ungefähr zwei Stunden Zeit gebrauche. Ist der Kreuzschnitt glücklich fertig, so löse ich die vier Lappen von der Choroidea vollends ab, indem ich sie mit der Pincette ein wenig hebe und mit der Staarnadel die zwischenhängenden Fasern abtrenne. Dann schneide ich jeden Lappen inwendig etwa zur Hälfte weg, und erhalte so ein Loch, unter welchem die Choroidea frei liegt. In der Mitte dieses Loches fasse ich nun die Choroidea, ohne ganz hindurchzustechen, mit der Staarnadel, und ziehe vorsichtig ein wenig in die Höhe, als ob ich das Auge aus dem Wasser heben wollte. Dabei bildet sich nun die Choroidea durch ihre Elasticität an der Stelle zu einem kleinen Kegel. Ist dieser bis zu einer Höhe von 1 oder 2 Millimetern angewachsen, so schneide ich ihn mit der Scheere glatt über dem Loche weg, und hebe nun, indem sich die übrige Choroidea hinter die Lappenreste zurückzieht, die Netzhaut noch unverletzt von mir, aber allerdings einstweilen etwas beulenförmig, indem das Wasser den Glaskörper ein wenig nachdrückt. Jetzt bediene ich mich des Randes der Staarnadel wie eines Pinsels, um die Netzhaut aus einander zu bringen und gleichfalls unter die Lappenreste zu schieben, erhalte also die Stelle des Glaskörpers unverletzt blofs gelegt. Nun bleibt uns noch übrig die künstliche Netzhaut an die Stelle der natürlichen zu bringen und dabei die kleine Beule wieder wegzuschaffen. Zu dem Ende nehme ich in die Pincette

ein dünnes und etwas sphärisch gebogenes Glasplättchen, dergleichen man in den Objectschiebern der Mikroskope gebraucht, oder auch wohl, doch weniger gern (weil es bei gleicher Steifheit weniger durchsichtig ist) ein Stückchen Marienglas, was ich von einer größeren Platte beliebig dünn abgespalten und mit der Scheere zugeschnitten habe, und schiebe es unter einen der Lappenreste; hebe sodann mit einer zweiten Pincette oder der Scheere die übrigen nach und nach auch darüber her, und habe so ein Fenster hinten im Auge angebracht, ohne die Gestalt desselben zu ändern oder es sonst zu beschädigen.

Das so weit fertige Präparat nun gehörig aufzustellen, lege ich einen hölzernen Ring, der etwas weiter ist als der Augapfel allein erfordert (wozu sich der Rand eines runden Schachteldeckels schon eignet), über dasselbe auf's Wasser, schneide nun erst die überflüssigen Muskeln und Häute weg, und nähe die zu dem Zweck stehen gelassenen Reste mit Pferdehaaren (vermitteltst deren sich im Wasser gut nähen läßt) an ihn ringsum fest, bis der Augapfel, ohne im Mindesten gezerzt zu werden, eine sichere Unterstützung an ihm hat. Dann erst nehme ich das Auge mit seinem Ring aus dem Wasser, öffne einen Zirkel und steche die eine Spitze in den Ring, so daß die Ebene der beiden Zirkelschenkel ungefähr mit der Sehaxe zusammenfällt. Stelle ich nun endlich den Zirkel in ein spitzes Weinglas, was zum Stativ dient, so ist alles zu den Beobachtungen vorbereitet.

Die Bilder, die ich auf diese Weise bekommen habe, ließen an Schärfe und Lichtstärke gar nichts zu wünschen übrig (wie sich alle Personen, denen ich sie zeigte, namentlich meine Collegen, Büniger und Hessel überzeugten), und ließen sich bis in ihre kleinsten Einzelheiten mit den schärfsten Lupen untersuchen; so daß ich glaube sie werden sich zu *allen* Zwecken, wobei man Netzhautbilder braucht, vorzüglich geeignet zeigen.

Für meinen damaligen Zweck kam es nur darauf

an, den *Platz* des Bildes genau zu fixiren. Ich steckte also zuerst auf die freie Zirkelspitze einen Kork, durch diesen eine feine Nähnadel, und näherte nun deren Spitze, durch Verschieben oder durch Aenderung der Zirkelöffnung, dem Bilde so lange, bis ich mit der Lupe, beim Bewegen des eigenen Auges, keine Parallaxe mehr fand; wo sich dann, wie voraus zu sehen war, zeigte, daß sehr entfernte Gegenstände sich entweder auf der künstlichen Netzhaut selbst oder auch wohl im Innern des Auges abbildeten (letzteres namentlich sehr entschieden bei einem Paar Pferdeaugen), nahe Gegenstände aber in sehr merklichen Abständen hinter derselben (bis zu 7 Millimeter, wenn ich beim Pferdeauge einen Gegenstand auf 110 Millimeter der Hornhaut näherte). — Später änderte ich diesen Versuch dahin ab, daß ich die Bilder zweier Gegenstände, die mit dem Auge in gerader Linie lagen, z. B. einer Kerze, und eines Fensterkreuzes oder Dachgiebels, unmittelbar mit einander verglich, indem ich statt der Nadelspitze die Lupe selbst an dem Kork befestigte. Es war mir überraschend zu sehen, wie ziemlich geringe Unterschiede in den Entfernungen doch noch merkliche Parallaxe der Bilder geben, deren Distanz dann so unbedeutend ist, daß man beide mit der Lupe zugleich scharf sieht.

Gelegentlich dieser Versuche bemerkte ich noch einen, durch die künstliche Netzhaut veranlafsten Umstand, von welchem ich zwar für meinen damaligen Zweck weiter keinen Nutzen zog, doch aber den Herren, die sich mit Physiologie des Auges beschäftigen, anheim geben möchte, ob sich nicht Vortheil daraus ziehen liefse. Weil nämlich das Auge hiebei durchsichtig wird, so kann man auch vor demselben die Bilder von Gegenständen beobachten, die sich hinter ihm befinden. Dergleichen habe ich namentlich bei einem Ochsenauge, dessen Hornhaut schon trüb zu werden anfang, *auf derselben selbst* gesehen.

IV. *Ueber die Richtungsstrahlen oder Richtungslinien beim Sehen;*
von K. W. Knochenhauer in Meiningen.

Wenn gleich ich glaube, daß die Art und Weise, wie Hr. Prof. Mile in seiner Abhandlung (diese Annalen, Bd. XXXII S. 57) mit Hülfe der von ihm eingeführten Richtungslinien die Lage der Bilder im Auge nachgewiesen hat, den Physikern im Allgemeinen genügen könne, und daß man sich mit dem dort Gegebenen wohl über die Schwierigkeiten hinwegsetzen werde, die Hr. Prof. Volkmann (Ann. Bd. XXXV S. 207) erhoben hat, und zwar um so sicherer, als sich aus den eigenen Angaben desselben in seiner Abhandlung, Bd. XXXV S. 193, der Beweis gegen ihn führen läßt, so hat doch auch der Erstere seine Richtungslinien zum Nachtheil der Sache gleichmäÙig auf Punkte in der Entfernung des deutlichen Sehens und auÙerhalb derselben ausgedehnt, und dadurch einige Veranlassung gegeben, den Streit verwickelter erscheinen zu lassen, als er in der That ist. Vielleicht können die folgenden Andeutungen etwas zur bequemen Lösung der in Frage gekommenen Untersuchungen beitragen.

Beindet sich ein leuchtender Punkt vor einem gerade auf ihn gerichteten Auge in der Entfernung des deutlichen Sehens, so werden die von ihm ausgehenden Strahlen vom Auge in der Weise gebrochen, daß sich der durch die Pupillenöffnung hindurchgehende Strahlenkegel nach dem Punkte der Retina zusammenzieht, auf welchen die Axe des Auges trifft. Ist nämlich *O* (Taf. IV Fig. 3) der leuchtende Punkt, *ED* die Axe des Auges, *AB* die Oeffnung der Pupille, so geht zunächst der

Strahl ED , welcher in E senkrecht auf die Hornhaut und später auch senkrecht auf die Krystalllinse fällt, ungebrochen in der Linie ED durch das Auge; die Seitenstrahlen, von denen OA und OB die äußersten seyen, werden zuerst bei A und B durch die gekrümmte Hornhaut, deren Centrum in F liege, gebrochen, dadurch den Lothen FG und FH zugeführt, und gelangen, nachdem sie noch durch die Krystalllinse eine nur unbedeutende Richtungsveränderung erfahren haben, ebenfalls nach D oder wenigstens so nahe an D , daß das, nur bis auf einen gewissen Grad empfindliche Auge keinen Unterschied dazwischen machen kann.

Sollte nämlich dem Auge, worüber wir nichts sicheres wissen, in seinem Baue kein Mittel gegeben seyn, die Seitenstrahlen des Kegels etwas anders zu richten, als es durch sphärische Krümmungen nach den bekannten Gesetzen der Brechung geschieht, so können sich nicht alle Strahlen des Lichtkegels genau in D sammeln, sondern es entsteht vom Punkte O , auch in der Entfernung des deutlichen Sehens in D , als Bild statt eines Punktes eine kleine Lichtscheibe; allein da wir wissen, daß das Auge nur Körper von einer gewissen Ausdehnung wahrnimmt, so giebt es eine Gränze, bis wie weit noch Strahlen von D abweichen können, um dennoch für die Wahrnehmung nur als ein einzelner Punkt zu erscheinen, und wir dürfen, sobald diese Gränze nicht überschritten wird, für die vorliegende Untersuchung mit allem Recht die Behauptung gelten lassen, daß sämtliche Strahlen in D vereinigt werden. Den Punkt D bestimmen wir übrigens durch die Linie OF , welche senkrecht auf das Auge trifft. Ich werde diese Linie Normallinie nennen, und nur deshalb den sonst ganz passenden Namen Richtungslinie vermeiden, weil ihn Mile auch auf Punkte übertragen hat, die nicht wie O in der Entfernung des deutlichen Sehens stehen.

Zu diesem einfachsten und schon hinreichend erläu-

terten Fall habe ich der Folgerungen wegen zwei Bemerkungen hinzuzufügen.

Erstens lehrt die Erfahrung, daß die Entfernung des deutlichen Sehens OE nicht für alle Augen gleich groß ist; wir müssen also entweder annehmen, daß die Krümmungen der Hornhaut und der Krystalllinse nicht in allen Augen gleich sind, oder daß das Brechungsvermögen der im Auge enthaltenen Substanzen bei verschiedenen Augen variiert, oder endlich, daß beide Umstände vereinigt wirken. So lange die Messungen zur sicheren Entscheidung nicht ausreichen, wird es mir erlaubt seyn, mich für die Ansicht zu erklären, daß verschiedene Augen bei nahe gleicher Krümmung der Cornea verschiedenen brechende Flüssigkeiten enthalten, denn mir erscheint diese Ansicht deshalb als die natürlichste, weil von meinen Augen, die dem Anscheine nach ganz gleich geformt sind, das eine ziemlich kurzsichtig (die Entfernung des deutlichen Sehens beträgt etwa 5 Zoll), das andere dagegen im höchsten Grade weitsichtig ist, und durch einen eigenen Schein, wie ich glaube, die ungleiche Brechkraft der im Auge enthaltenen Medien verräth. Nach dieser Ansicht setze ich, wie Mile, nach Sömmering's Messung, den Radius der Cornealkrümmung oder $EF=3,3$ Linien.

Zweitens, wenn man ein Kartenblatt mit einer kleinen Oeffnung dicht vor das ruhende Auge hinschiebt, so erscheint O unverrückt an seiner Stelle. Die Oeffnung im Kartenblatte läßt nun vom Strahlenkegel OAB nur einen Theil in's Auge gelangen, entweder gerade den mittleren OE , oder in den äußersten Fällen die am meisten divergirenden Theile OA oder OB ; jener trifft in der Richtung ED , diese in den Richtungen AD oder BD auf die Retina. Da nach der Beobachtung O in allen drei Fällen an derselben Stelle gesehen wird, so kann die Richtung der Lichtstrahlen nicht durch einen Stofs die Richtung des Sehens bedingen; denn sonst

müßte das Auge den Punkt O das eine Mal nach DE , das andere Mal nach DA oder nach DB wahrnehmen, sondern die Richtung des Sehens hängt von dem Orte der Retina ab, auf welchem das Bild liegt, das sich auch in allen drei Fällen in D befindet, und nur bald heller, bald dunkler ist, je nachdem es der Zusammenfluß von mehr oder weniger Strahlen erzeugt.

Nach diesem Hauptfalle wenden wir uns zu dem zweiten, wenn der leuchtende Punkt ebenfalls in der Entfernung des deutlichen Sehens, aber seitwärts von der verlängerten Augenaxe liegt. Das Auge sey nach O (Taf. IV Fig. 4) gerichtet und ED sey die Axe des Auges. In C liege der leuchtende Punkt; von ihm geht ein Strahlenkegel in's Auge, wird gebrochen und zieht sich in der Weite, welche die Pupillenöffnung bestimmt, nach einem Punkte G der Retina zusammen. Soll sich nämlich C in der Entfernung des deutlichen Sehens befinden, so liegt darin die Annahme, daß sich sämtliche Strahlen des Kegels in einem Punkte der Retina vereinigen, eine Annahme, die, wenn sie auch in der Wirklichkeit noch weniger als im vorigen Falle erfüllt werden sollte, hier um so weniger Anstoß finden mag, als wir wissen, daß die Retina seitwärts von D weniger für den Lichteindruck empfänglich ist und demnach noch schwerer geringe Abweichungen andeutet, als es im Punkte D der Augenaxe der Fall ist.

Um nun den normirenden Punkt G zu finden, braucht man nur den Weg eines Strahls zu verfolgen. Der bequemste hiezu ist offenbar der, welcher von C aus senkrecht auf die Cornea fällt; er dringt zuerst ungebrochen in's Auge ein, gerade auf F zu. Wäre dann das Auge durchweg mit einem gleich dichten Medium erfüllt, so läge G in der Linie von C durch F ; da aber in der Wirklichkeit die Krystalllinse etwas dichter ist, als die sie umgebenden Flüssigkeiten, so geht der Strahl von I aus, bei seinem Eintritt in die Linse etwas von CF ab

nach D zu bis K , wo er die Linse verläßt, und wendet sich jetzt wieder nach CF zu, mit dieser Linie nach G hin convergirend. Ohne ganz genaue Angaben über die Krümmungen der Linse, ihre Dicke und ihr Brechungsverhältniß gegen die sie umgebenden Medien läßt sich natürlich der Strahl in seinem Gange nicht haarscharf verfolgen, aber wenn anders die bisher angenommenen numerischen Werthe über diese Verhältnisse nur einiges Gewicht verdienen, so kann der Strahl kaum um eine meßbare Größe von G entfernt liegen, ja er wird sogar noch etwas über G hinaus abwärts von D hin treffen.

Um mich hiervon zu überzeugen, habe ich nach Brewster's und Sömmering's Angaben, die man in dem oben citirten Aufsatze von Mile, S. 60, findet, den Weg des Strahls für den Fall berechnet, daß der Winkel $CFO = 20^\circ$ ist, und gefunden, daß der von K aus mit CG convergirende Strahl diese Linie schon nach 1,5 Linien hinter F durchschneidet, also wirklich, wie oben bemerkt wurde, noch über G hinaus von D abwärts fällt, und keineswegs nach einem Punkte, der, nach Volkmann, durch eine von C durch die Mitte des Auges gezogene Linie bestimmt würde. Doch die Abweichung des wahren Strahls von CG durch F ist so unbedeutend, daß man ohne Weiteres CG selbst als Normallinie für den Punkt C annehmen und demnach im Punkte G der Retina das Bild von C ansetzen kann, welches hier die Wahrnehmung von C vermittelt.

Auch für den Fall, daß C so weit seitwärts von OD liegt, daß der Strahl CF selbst nicht mehr durch die Pupille hindurchgeht, muß CF die Normallinie bleiben, weil nach der Annahme sämtliche Strahlen in einem Punkte zusammentreffen sollen, und hiernach auf die sphärische Abweichung der Strahlen keine Rücksicht genommen wird. Wollte man jedoch die Genauigkeit weiter treiben, als es das Sehen selbst gestattet, so käme

G noch etwas weiter abwärts von *D* und läge wiederum bequemer, um eine Uebereinstimmung mit Volkmann's Angaben zu erzielen ¹⁾).

Nachdem man aus dem Bisherigen die Lage der Bilder auf der Retina kennen gelernt hat, welche einzelne Punkte in der Entfernung des deutlichen Sehens erzeugen, kann man von ganzen Gegenständen die Bilder nach der auch sonst in der Optik gebräuchlichen Weise verzeichnen, indem man die Gegenstände in Punkte zerlegt denkt, und von diesen mittelst der Normalinie die entsprechenden Punkte im Bilde auf der Retina entwirft.

Ich übergehe das Weitere als hinreichend bekannt, und suche jetzt die Bilder, welche Punkte liefern, die nicht in der Entfernung des deutlichen Sehens, sondern näher oder weiter vom Auge liegen. Man findet diese Bilder ganz allgemein durch folgende Regel: Man ziehe vom gegebenen Punkte, er heiße *A*, denjenigen Strahlenkegel, der durch die Pupille in's Auge gelangt; dieser Strahlenkegel wird entweder, wenn *A* außerhalb der Fläche des deutlichen Sehens liegt (so will ich der Kürze wegen die Fläche nennen, in der sich alle Punkte befinden, welche in der Entfernung des deutlichen Sehens vom Auge stehen), diese Fläche durchschneiden, oder wenn *A* zwischen dem Auge und der Fläche des deutlichen Sehens ist, so verlängere man den Strahlenkegel

- 1) Bei dieser sonst einfachen Untersuchung entsteht nur dann eine eigene Schwierigkeit, wenn man auch die Helligkeit im Punkte *G* zu wissen verlangt; denn da diese von der Menge der Strahlen abhängt, welche durch die Pupillenöffnung hindurchdringen, diese Oeffnung sich aber etwas hinter der Cornea befindet, so daß schon die Strahlen vor ihrem Durchgange durch die Oeffnung gebrochen werden, so ist es nicht ganz einfach, die Weite des in das Auge dringenden Strahlenkegels anzugeben; diese Aufgabe hat jedoch nur ein mathematisches Interesse, und kann hier, wo es sich nur um das Sehen handelt, besonders da sich auch die Oeffnung der Pupille nicht gleich bleibt, füglich bei Seite gelassen werden.

rückwärts über A bis zur genannten Fläche; in beiden Fällen wird das Bild von A , der Gröfse und dem Orte auf der Retina nach, mit dem Bilde des durch den Strahlenkegel abgeschnittenen Stückes von der Fläche des Sehens zusammenfallen. Nimmt man dann noch dazu, dafs dieses Bild vom Punkte A in seiner Intensität geschwächt ist, weil sich die Strahlen jetzt über eine kleine Scheibe verbreiten, und ferner, dafs es so zu sagen Durchsichtigkeit besitzt, weil der Punkt A nicht die Strahlenkegel aufhalten kann, welche von leuchtenden Punkten ausgehen, die in der abgeschnittenen Fläche des deutlichen Sehens oder überhaupt wo im Strahlenkegel liegen, diese also auch als Bilder mitten im ausgedehnten Bilde von A erscheinen, so hat man Alles beisammen, was man über die Bilder von Punkten und demnach auch von ganzen Körpern, die aufserhalb des deutlichen Sehens stehen, wissen mufs, um alle Beobachtungen vollkommen zu begreifen.

Um meine Regel zu erklären, sey das Auge (Taf. IV Fig. 5) auf den beliebigen Punkt C gerichtet, DB stelle die Fläche des deutlichen Sehens dar, und A sey der Punkt, dessen Bild auf der Retina gesucht wird. Die Weite des Strahlenkegels werde nun durch GH gegeben, so ziehe man AG und AH , verlängere sie bis g und h , und A erzeugt auf der Retina ein eben so grosses Bild und an derselben Stelle, als es gh erzeugen würde. Man ziehe demnach die Normallinie hm und gm (nicht, nach Mile, AF), dann erhält man mn als Bild von A , und zwar so, dafs der Theil des Bildes nach m zu von den Strahlen nach AH zu, und der Theil nach n zu von den Strahlen nach AG zu erzeugt wird.

Der Beweis für diesen Satz ist höchst einfach. Der Strahl AH kann vom Auge nicht anders gebrochen werden, als der mit ihm zusammenfallende Strahl hH , trifft also dieser nach m , so kommt auch AH nach m ; eben

so werden AG und gG gleich gebrochen, und beide gelangen nach n ; mit allen zwischen AG und AH liegenden Strahlen verhält es sich auf ganz gleiche Weise. Ferner ist die Intensität des Bildes mn vom Punkte A je nach der Größe von mn geschwächt, und befinden sich innerhalb gh oder überhaupt irgend wo in dem beliebig verlängerten Kegel Agh leuchtende Punkte, so liegen ihre Bilder ebenfalls innerhalb mn und erscheinen gleichsam durch A hindurch. Wenn A außerhalb DB in A' ist, so fällt das Bild von A mit dem Bilde von $g'h'$ zusammen, also in $m'n'$, und man bestimmt es durch die Normallinie $g'F$ und $h'F$. Als nähere Deutung gilt, daß der Theil vom Bilde $m'n'$ nach m' zu von den Strahlen nach $A'H$ zu, und der Theil vom Bilde nach n' zu von den Strahlen nach $A'G$ zu erzeugt wird. Der Beweis stimmt mit dem vorigen ganz überein.

Es wird nicht nöthig seyn, die Uebereinstimmung der Beobachtungen, die man bei Volkmann und Mile findet, mit der gegebenen Regel zu erweisen, ich will nur Fälle hervorheben, die durch die Genauigkeit der Beobachtung oder als streitige ein besonderes Interesse verdienen.

Zunächst hat Volkmann die Entfernung der Doppelbilder von einander gemessen, die stattfinden, wenn man einen nicht in der Entfernung des deutlichen Sehens liegenden Punkt durch zwei kleine Löcher in einem Kartenblatte betrachtet. Es seyen AB (Taf. IV Fig. 6) die beiden Löcher im Kartenblatte, C der betrachtete Punkt, O das Auge, und DE die Fläche, auf welcher sich der Maafstab befindet. Sieht man die Löcher A und B als Punkte an, so fällt der Strahl CA , nämlich der von C aus durch A in's Auge dringt, mit dem Strahle aA durch C zusammen, und der Strahl CB mit bB , daher liegen die Bilder von C und a , und von C und b auf der Retina zusammen. Es sey nun

$ab=\delta$, $AB=d$, ferner als Mittellinie $NM=E$, $EM=e$, so findet man $ab=\delta=\frac{d(E-e)}{e}$. Volkmann hat bei seinen Messungen, auſſer $AB=d$, die Linien NO und CO angegeben, nämlich von N und C die Entfernung bis zum Auge; da aber bei ihm $MO=0''{,}3$ ist, so kann man aus seinen Angaben leicht E und e ableiten und δ finden. Ferner hat er noch seine Resultate, die eigentlich auf die Gröſſe des Bildes gehen, nach einer ihm vom Hrn. Prof. Weber mitgetheilten Formel berechnet und diese mit Recht als strenger angesehen, als seine eigenen Beobachtungen; ich werde daher erst seine Beobachtungen angeben, dann ihre Correction nach der Formel von Weber, und endlich die Resultate, wie sie die Gleichung $\delta=\frac{d(E-e)}{e}$ liefert. Der Kürze wegen wähle ich für diese drei Kolumnen die Zeichen B , W , δ .

| Tabelle A. | | | | Tabelle B. | | | |
|---|-------|-------|------------|-------------------------------------|-------|---------|------------|
| $d=1''$; $E=12''$; $1-0''{,}3=11''{,}8$. | | | | $d=1\frac{1}{2}''$; $E=11''{,}8$. | | | |
| e . | B . | W . | δ . | e . | B . | W . | δ . |
| 1",8 | 0",43 | 0",46 | 0",46 | 1",8 | 0",55 | 0",69 | 0",69 |
| 2",8 | 0,24 | 0,27 | 0,27 | 2",8 | 0,36 | 0,40 | 0,40 |
| 3",8 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 3",8 | 0,24 | 0,26 | 0,26 |
| 4",8 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 4",8 | 0,15 | 0,16 *) | 0,18 |
| 5",8 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 5",8 | 0,10 | 0,13 | 0,13 |
| 6",8 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 6",8 | 0,06 | 0,09 | 0,09 |
| 7",8 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 7",8 | 0,04 | 0,06 | 0,06 |
| 8",8 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | | | | |

*) Ein Fehler in den Angaben.

Tabelle F.

$$d=1''; E=8'',1-0'',3=7'',8.$$

| <i>c.</i> | <i>B.</i> | <i>W.</i> | <i>δ.</i> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1'',8 | 0'',30 | 0'',27 | 0'',27 |
| 2,8 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| 3,8 | 0,08 | 0,09 | 0,09 |
| 4,8 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| 5,8 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| 6,8 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |

Ich glaube, man wird nicht verlangen, daß ich eben so auch die übrigen Tabellen durchgehe; überall stimmen *W* und *δ* überein.

Allein außerdem, daß diese Beobachtungen die Richtigkeit der obigen Regel bestätigen, haben sie noch das Gute, daß sie den Streit über die Lage der Normallinien im ruhenden und bewegten Auge entscheiden. Wendet man nämlich hinter dem Kartenblatte das Auge nach einer beliebigen Richtung, indem man es um seinen eigenen Mittelpunkt herumdreht, immer fallen *C* und *b* oder *C* und *a* zusammen, je nachdem das Licht durch die Oeffnung *B* oder *A* in's Auge dringt. Hält man nun diese Oeffnungen für die Pupille selbst, und läßt demnach das Auge sich um seinen Mittelpunkt so drehen, daß die Pupille erst nach *B* und dann nach *A* kommt, so fällt das erste Mal *C* mit *b*, das andere Mal *C* mit *a* zusammen, und keineswegs decken sich, wie Volkmann angiebt, in den verschiedenen Lagen des Auges diejenigen Punkte, welche in einer geraden, durch den Mittelpunkt des Auges gezogenen Linie stehen, freilich auch nicht nach *M*ile diejenigen, welche in einer durch *F* gezogenen Linie stehen, wenn gleich diese Annahme der Wahrheit näher kommt, sondern streng genommen decken sich nur diejenigen Punkte, welche in demselben rückwärts verlängerten Strahlenkegel liegen, dessen Basis die Pupille und dessen Spitze der dem Auge zunächst liegende Punkt ist. In der That ist es schwie-

rig, die Sache mit einer recht sicheren Beobachtung zu belegen, weil das Auge diejenigen Bilder nur schwach auffasst, welche seitwärts von der Augenaxe auf die Retina fallen, und somit die Entscheidung immer unsicher erscheint. Doch der folgende Versuch kann kaum täuschen.

In A (Fig. 7) befinde sich eine Lichtflamme, das davon etwa 12 Zoll entfernte Auge O werde erst auf A gerichtet, dann seitwärts abgelenkt, so daß die Pupille von p nach p' komme; schiebt man jetzt dicht beim Auge ein Kartenblatt BC ein, so wird man ziemlich genau den Moment wahrnehmen, in dem die Lichtflamme verschwindet; dieß geschieht aber offenbar dann, wenn der Schatten vom Kartenblatt auf die Pupille fällt, d. i. wenn der letzte Strahl AB nicht mehr in's Auge gelangt. Wenn man nun das Kartenblatt anhält und das Auge nach A zurückwendet, so sieht man die Flamme weit vom Blatte entfernt, nämlich in einem Winkelabstande $= ApB$. Je näher das Kartenblatt am Auge steht, desto bedeutender wird dieser Winkel und zugleich wird die bei zu großer Entfernung jedesmal vorhandene Täuschung völlig verschwinden. Strenger genommen fällt übrigens das Bild von B für die Pupille p' mit denen aller Punkte im Kegel P' und für die Pupille p mit allen Punkten im Kegel P zusammen.

V. *Ueber die erste Entstehung der Krystalle:*
von H. F. Link.

Die Vergleichung der organischen Körper mit den unorganischen, der Grundbildung nach, mußte darauf führen, auch die letzteren einer mikroskopischen Untersuchung zu unterwerfen, was mit den ersteren oft genug

geschehen war. Es schien mir zweckmäfsig, die unorganischen Körper bei ihrem ersten Entstehen, also an frisch bereiteten Niederschlägen zu betrachten, und zwar unter den gehörigen Vergrößerungen. Ein vorzüglich helles Plössel'sches Mikroskop diente mir zu diesem Zweck, und ich wandte in allen Fällen, von denen ich reden werde, eine Vergrößerung von 600 Mal im Durchmesser an.

Ich löste gewöhnliche Kreide in reiner Salpetersäure auf, filtrirte und schlug durch eine Auflösung von kaustischem Kali nieder. Der Niederschlag bestand (Fig. 1 Taf. III) aus kleinen kugelförmigen Körpern, die oft gleichsam drusenförmig verwachsen schienen. Hier und da sah man zwei Körner an einander gelegt, die gar oft in einander übergegangen waren, so dafs man keine Trennungslinien bemerkte. Der Niederschlag wurde auf dem Filtrum gelinde getrocknet, und dann untersucht. Man bemerkte deutlich Fig. 2, dafs die Körner hier und da eine eckige Gestalt angenommen haben.

Statt Kreide wurde Carrarischer Marmor in Salpetersäure aufgelöst und durch eine Auflösung von kaustischem Natron niedergeschlagen. Es erschienen eben solche Körper wie Fig. 1, nur waren einige schon etwas ringförmig wie Fig. 5. Durch Austrocknen wurden die Körner ebenfalls mehr eckig.

Kalkwasser, durch kohlenaures Gas niedergeschlagen, gab einen Niederschlag, der, frisch betrachtet, aus meistens sehr kleinen, hin und wieder aber gröfseren und zusammengehäuften Körnern bestand (Fig. 3 Taf. III). Ich liefs ihn eine Stunde auf einem warmen Ofen unter der Flüssigkeit stehen, und nun sah man, Fig. 4 Taf. III, im Ganzen weit mehr gröfsere, weit mehr zusammengehäuften Körner, auch darunter einige vollkommene Rhomboëder. Nachdem der Niederschlag Tag und Nacht in einem warmen Ofen unter der Flüssigkeit gestanden hatte, waren (Fig. 5 Taf. III) sehr wenig kleine Körner noch

übrig; sie hatten sich vergrößert, und gingen ganz deutlich aus der kugelförmigen in eine unregelmäßig eckige und endlich in eine rhomboëdrische Gestalt über. Hin und wieder sah man (*a*) ringförmige Körner, ähnlich den Ringen, welche Ehrenberg in der Kreide beobachtet hat ¹⁾. Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk zeigte sich auf eine ähnliche Weise, als zu Chlorcalcium, in Wasser aufgelöst, eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt wurde. Zuerst bestand er aus kleinen Körnern; als er aber eine Stunde unter der Flüssigkeit in der Wärme gestanden hatte, war er ganz und gar in mehr oder weniger regelmässige Rhomboëder verwandelt. Auf eine gleiche Weise verhielt sich auch der Niederschlag, als umgekehrt eine Auflösung von Chlorcalcium einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak eingetröpfelt wurde. Zuerst ganz aus kugelförmigen Körpern bestehend, erschien er nach einigen Stunden in der Wärme unter der Flüssigkeit in der Gestalt von größeren Kugeln, Ringen und Rhomboëdern. Da man hier deutlich sah, wie einzelne kleine Körner durch Zusammengehen in grössere und endlich in Rhomboëder verwandelt waren, so habe ich etwas davon Fig. 6 Taf. III abbilden lassen.

Als ich eine Auflösung von Chlorcalcium durch eine Auflösung von kaustischem Natron niederschlug, entstanden zuerst viele Körner, wie gewöhnlich, auch bemerkte man einen kleinen prismatischen Körper darunter. Als der Niederschlag einige Stunden unter der Flüssigkeit in der Wärme gestanden hatte, erschienen mehr Prismen, und bald nachher verwandelten sich alle Körner in Prismen, unter denen sich auch einzelne Rhomboëder fanden. Offenbar hatte sich die Kalkerde im Zimmer, und noch mehr beim Ausbreiten auf einer Glasplatte, beim Beobachten und Zeichnen mit Kohlensäure verbunden, und war zu Arragonit und Kalkspath geworden. Be-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIX S. 101.

kanntlich hat G. Rose durch merkwürdige Beobachtungen gezeigt, daß es auf die Temperatur ankommt, ob Krystalle von Arragonit oder Kalkspath entstehen. Ich habe den Gegenstand in diesen Versuchen nicht weiter verfolgt.

Als ich in eine Auflösung von kohlensaurem Kalk (Kreide) und Salpetersäure Schwefelsäure tröpfelte, entstand ein Niederschlag, der ganz und gar aus langen prismatischen Krystallen bestand, deren Gestalt sich schwer genau angeben liefs, doch erkannte man eine geschobene Säule. Körner waren nicht zu sehen. Es wurde nun Chlorcalcium in Wasser gelöst, Schwefelsäure hinzuge-tröpfelt und der Niederschlag sogleich mit der größten Geschwindigkeit untersucht. Hier erschienen nun viele Körner und zugleich prismatische Krystalle, wie vorher, nur viel kleiner.

Chlorcalcium in Wasser gelöst und mit Oxalsäure niedergeschlagen, gab Körner, die zum Theil eckig, fast rhomboëdrisch erschienen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen durch Liquor ammonii caustici niedergeschlagen, lieferte kleine Körner, die aber zum Theil in durchsichtige Platten von ganz unregelmäßigem Umrifs übergegangen waren. Noch auffallender zeigte sich dieses, als schwefelsaures Kupfer durch liquor Natri caustici niedergeschlagen wurde. Man sah nichts als durchsichtige Platten, in denen man aber doch bei scharfer Betrachtung kleine Körner, oder auch gröfsere, unregelmäßige, sah. Schwefelsaures Zink durch Natrum caust. niedergeschlagen, verhielt sich ganz wie Eisen. Blei unterschied sich von den vorigen Metallen. Neutrales essigsaures Blei durch Natrum caust. niedergeschlagen, lieferte kleine und gröfsere gesonderte Körner, die sich oft zuvor zusammenstellten.

Neutrales essigsaures Blei durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen, gab spiefsige Krystalle, oft hin und her gebogen, deutlich aus Körnern zusammengesetzt.

Dieselbe Bleiverbindung durch Schwefelsäure niedergeschlagen, lieferte viele Körner und Prismen, die kreuzweis zusammengewachsen waren. Eben dieselbe durch Hydrochlorsäure niedergeschlagen, zeigte so²sonderbare Formen, daß ich davon eine Abbildung Fig. 7 Taf. III gegeben habe. Doch sind dabei die Körner nicht zu verkennen.

Schwefelsaures Kupfer durch Schwefelstoffgas niedergeschlagen, lieferte Platten, an denen man doch den Ursprung aus Körnern deutlich erkennen konnte. Ich habe sie Fig. 8 Taf. III abbilden lassen. Neutrales essigsaures Blei auf eine ähnliche Weise behandelt, gab Platten, wie Kupfer, aber auch zugleich viele lose, rundliche und eckige Körner.

Die Niederschläge der Metalle durch Cyaneisenkalium zeigten ebenfalls Platten. Das Berlinerblau war am deutlichsten zusammengesetzt, weniger deutlich Cyanzink und noch weniger Cyankupfer, und zugleich waren mit dem letzteren auch längliche, aber sehr unregelmäßige Körper vorhanden.

Schwefelsaures Eisen durch Gallentinktur niedergeschlagen, lieferte sehr unregelmäßige Körner.

Kampher in Weingeist aufgelöst und durch Wasser niedergeschlagen, zeigte Körner, die aber sehr bald in größere übergingen und dabei deutlich zusammenflossen.

Von allen diesen Niederschlägen habe ich Zeichnungen durch Hrn. Schmidt machen lassen, einen, besonders in anatomisch-botanischen Abbildungen sehr geübten und geschickten Künstler. Die Zeichnungen zu den beikommenden Figuren hat er ebenfalls gemacht. Er zeichnet nur was er sieht, und läßt sich gewiß nichts einreden. Alle Zeichnungen sind übrigens unter meinen Augen gemacht und immer von mir mit der Natur verglichen.

Es folgt aus diesen Untersuchungen:

1) daß alle Niederschläge, sie mögen in Krystalle

übergehen oder nicht, zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern bestehen, und durchaus nicht die Krystallgestalt haben, die sie nachher zuweilen annehmen;

2) dafs diese kugelförmigen Körper keinesweges fest oder vielmehr starr und hart sind, sondern dafs sie deutlich in einander übergehen und zusammenfließen;

3) dafs erst, nachdem jene kugelförmigen Körper in gröfsere Massen zusammengegangen sind, die dem Körper eigenthümliche Krystallisationskraft erweckt wird, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht.

Diese Untersuchungen widerlegen völlig Haüy's Lehre, sofern er nämlich die Krystalle aus ursprünglich geformten kleineren Krystallen entstehen läfst, und noch mehr die Lehre der Physiker (z. B. Lamé's), welche, in Rücksicht auf Haüy's System, ursprünglich verschiedenen gebildete Atome annehmen. Ja wir sehen deutlich, dafs die Starrheit, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die Festigkeit keine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, sondern dafs sie sich zuerst immer biegsam oder flüssig zeigt.

In welchem Zustande sind nun die ursprünglichen kugelförmigen Körper? Ich habe sie für Bläschen gehalten, und geglaubt, dafs sie eben so in einander zusammengehen möchten, als kleinere Seifenblasen in eine gröfsere. Indessen weifs ich doch auch nichts dagegen zu sagen, wenn sie Jemand für Tropfen hält, bestehend aus einer dichteren Flüssigkeit, als die umgebende. Solche Tropfen können leicht aus kleineren in gröfsere zusammenfließen; man erinnere sich hiebei nur der Quecksilberkügelchen. Vielleicht sind aber die Kügelchen aller Flüssigkeiten, und somit aller ursprünglichen Körner, Bläschen mit Wärmestoff gefüllt.

Die Starrheit entsteht mit der Krystallisation, und ist höchst wahrscheinlich eine Polaritäts-Erscheinung.

Die Beobachtungen, welche Ehrenberg in der oben erwähnten Abhandlung erzählt und durch Figuren

erläutert hat, kommen mit den obigen gar wohl überein. Er hat gefunden, daß die kleinsten Theile von vielen Mineralien, ja sogar von Feldspath und Quarz, aus kleinen Kügelchen bestehen, die gar oft reihenweise an einander liegen. Verbunden mit dem, was oben gesagt wurde, möchte wohl der Schluß nicht fern seyn, daß die ursprünglichen Theilchen aller unorganischen Körper aus kugelförmigen Körpern bestehen, und dürfen wir Bläschen sagen, so würde sich dieses auch auf die organischen, folglich auf alle Körper ausdehnen lassen.

Solche mikroskopische Untersuchungen, wenn sie noch weiter ausgedehnt und mannichfaltiger angestellt werden, können uns nicht allein mineralogische Kennzeichen liefern, sondern auch auf die Lehre von der Entstehung und Bildung der Mineralien in geologischer Hinsicht Einfluß haben.

VI *Analcim vom Magnetberge Blagodat im Ural.*

Dieser Analcim, von Menge für Sodalith und von Breithaupt für ein neues Mineral (Kuboit) gehalten, kommt in Magneteisen theils grobkörnig, theils in Hexaëdern vor, mit Spaltbarkeit parallel den Hexaëderflächen, ist röthlich-weiß, grünlichweiß, grünlichgrau bis lauchgrün, hat Fettglanz, zuweilen dem Glasglanz nahe kommend; an den Kanten stark durchscheinend; Härte über der des Apatits; spec. Gew. = 2,245 bis 2,271 (Breithaupt). Decrepitirt vor dem Löthrohr, wird erst weiß und undurchsichtig, dann an den Kanten zu blasigem Glase schmelzend. Nach Dr. Henry's, in H. Rose's Laboratorium ausgeführter Analyse besteht er aus: Natron 11,86, Kali 0,55, Kalk 0,35, Thonerde 22,58, Kieselsäure 57,34, Wasser 9,00 (Summe 101,68). Der vom Fassathal enthält nach H. Rose: Natron 13,53, Thonerde 22,99, Kieselsäure 55,12, Wasser 8,27 (Summe 99,91), also kein Kali und Kalk. (G. Rose's Reise nach dem Ural u. s. w., Bd. I. S. 316.)

VII. Ueber mehrere neue Vorkommnisse des Selen; von Carl Kersten in Freiberg.

1) Untersuchung dreier selenhaltiger Mineralien von Tannenglasbach bei Hildburghausen.

Im Frühjahr vorigen Jahres überschickte mir Hr. Buchhändler Meier in Hildburghausen eine Parthie Erzstufen, um dieselben auf einen Gehalt an Silber, Blei und Kupfer zu untersuchen. Bei dem Probiren dieser Erze auf trockenem Wege entwickelten einige einen sehr starken Selengeruch, was mich veranlafste, den übriggebliebenen Rest derselben sorgfältiger zu untersuchen. Hierbei ergab sich dann, dafs unter den gedachten Erzen sich drei von einander im Aeußern verschiedene, selenhaltige Mineralien befanden, wovon das eine dem von Hrn. Prof. H. Rose untersuchte Selenkupferblei vom östlichen Harze ¹⁾ im Allgemeinen sehr nahe kommt, das andere zwar die nämlichen Bestandtheile wie dieses hat, aber in seiner quantitativen Zusammensetzung von ihm abweicht, das dritte endlich *selenichtsaurer Bleioxyd* ist.

Ueber das Vorkommen dieser selenhaltigen Mineralien hat mir Hr. Bergamts-Auditor Hallbauer, welcher während dieses Sommers die bergmännischen Untersuchungen Hrn. Meier's im Herzogthum Meiningen leitete, folgende Notiz mitgetheilt.

Diese Mineralien kommen auf der Grube *Friedrichsglück* vor. Diese liegt am westlichen Abhange des Thüringer Waldes, etwa $3\frac{1}{2}$ Stunde nördlich von Eisfeld, im sogenannten Glasbachgrunde, in der Nähe des Dorfes Gabel. Die Grube ist erst vor einigen Jahren von einer Eigenlöhnerschaft aufgenommen und

1) Siehe d. Annal. Bd. III S. 281.

später von Herrn Meier erkaufte worden. Die dortigen Erze bestehen, außer den erwähnten Selenmineralien, in Kupferkies, Malachit, schlackigem Kupferbraun und Bleiglanz, und brechen auf einer gangartigen, im Thonschiefer des Uebergangsgebirges aufsetzenden Lagerstätte, welche, außer jenen Erzen, hauptsächlich Kalkspath, Spatheisenstein, Quarz und Flussspath führt. Die Mächtigkeit dieser Lagerstätte ist stellenweise nicht weniger als einen halben Lachter; durch den in der Nähe vorkommenden Porphyry aber wird diese Lagerstätte nach beiden Seiten ihrer Längenerstreckung unterbrochen oder gänzlich abgeschnitten.

Nächst den genannten Erzen kommt noch Eisenglanz, theils in Kalk- und Eisenspath eingesprengt, theils in zarten Schuppen mit Manganmulm zusammen, in oft sehr grossen drusenartigen Räumen des Kalkspaths vor.

No. I. Selenkupferblei.

Die äusseren Charaktere dieses Minerals sind, nach meinem Hrn. Collegen, Prof. Naumann, welcher sie, so wie die des zweiten Minerals, bestimmte, folgende:

Form: Klein- und feinkörnige Zusammensetzung.

Farbe: Dunkelbleigrau.

Glanz: Metallglanz, ziemlich stark.

Strichpulver: Graulichschwarz.

Strich: Glänzend.

Härte: 2,5 (härter als Gyps, weicher als Kalkspath) milde.

Spaltbarkeit der einzelnen Individuen sehr deutlich nach mehreren Richtungen (vielleicht hexaëdrisch?).

Spec. Gewicht: 6,96 ... 7,04 (nach meiner Wägung).

Im Allgemeinen hat das Mineral sehr viel Aehnlichkeit mit körnigem Bleiglanz, und unterscheidet sich von diesem nur allenfalls durch etwas dunklere Farbe. — Von dem Harzer Selenkupferblei ist es hauptsächlich durch seine Farbe unterschieden; denn diese ist bei dem

zuletztgenannten Minerale, nach der a. a. O. von Zinken mitgetheilten Charakteristik desselben, lichter als beim Selenblei; ferner dadurch, daß es nicht messinggelb und veilchenblau, wie dieses, angelauten erscheint.

Auch die Begleiter des Hildburghäuser Selenkupferbleies sind andere, als die des Harzer, so wie der anderen daselbst vorkommenden Selenfossilien, und bestehen in Malachit, ferner einem dem Grünbleierz im Auesereren ähnlichen Minerale, das ich später als *selenicht-saures Bleioxyd* erkannte, schlackigem Kupferpecherz und Quarz, mit welchen beiden letztgenannten Bergarten es zum Theil stark verwachsen ist.

A. Vorläufige Analyse.

Wird das Mineral für sich in einem Glaskolben erhitzt, so decrepitirt es zuerst schwach. Dann bildet sich, noch vor dem Rothglühen, unter Verbreitung eines starken Selengeruches, ein, verhältnißmäßig starkes, zunächst der Probe stahlgraues, weiter von derselben entfernt, *rothes* Sublimat von Selen. Auch bei der Erwärmung in einem 8 Zoll langen Glaskolben bildet sich ein starkes Sublimat von Selen, und hierdurch unterscheidet sich dieses Mineral von dem Selenkupferblei, dem Selenbleikupfer, desgleichen von dem Selenblei vom Harze, welche sämmtlich, nach Hrn. Rose, kein Sublimat von Selen beim Erhitzen im Kolben geben ¹⁾.

Während dieser Sublimation von Selen bläht sich

- 1) Hierbei erlaube ich mir zu bemerken, daß sich jedoch auch aus reinen Stücken Selenblei von Tilkerode und von Freiberg beim Erhitzen in langen, an einem Ende zugeblasenen Glasröhren, Selen in geringer Menge sublimirte. Eine Untersuchung dieser Mineralien auf trockenem Wege erwies, daß sie nur Selen, Blei und kleine Antheile von Eisen, allein keine Spur von Kobalt oder Quecksilber enthielten. — Da nun dieses Verhalten darauf hindeutet, daß in den von mir untersuchten Abänderungen von Selenblei eins der darin enthaltenen Metalle mit 2 Atomen Selen verbunden vorkomme, so

das Mineral etwas auf, und schmilzt erst nach einiger Zeit zu einer, in der Glühbitze halb durchsichtigen, nach dem Erkalten schwarzen, an den Rändern gelben Masse. Diese verliert bei längerer Erhitzung ihre Flüssigkeit, wird starr und zeigt auf der Oberfläche kupferrothe Punkte.

Beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre sublimirt sich ebenfalls, noch vor dem Schmelzen des Minerals, viel Selen unter Verbreitung eines starken Selengeruchs. Später giebt sich deutlich ein, wiewohl schwacher, Geruch nach schweflichter Säure zu erkennen; auch wird ein, in das höher gehaltene Ende der Röhre gebrachtes angefeuchtetes Lackmuspapier stark geröthet. Bei länger fortgesetztem Glühen verwandelt sich das rothe Sublimat in einen Ring von weissen, nadelförmigen Krystallen, welche nach dem Erkalten der Glasröhre Feuchtigkeit anziehen, zum Theil zerfließen und stark sauer reagiren. Während der Abkühlung der Glasröhre zeigt sich, unterhalb des weissen Ringes, wiederum ein rother Anflug von Selen.

Bei dem Erhitzen des Minerals auf Kohle stößt dasselbe, so wie es mit der Löthrohrflamme berührt wird, einen braunrothen Rauch aus, verbreitet einen starken Selengeruch, und auf der Kohle erzeugt sich, in einiger Entfernung von der Probe, ein starker schwarzgrauer, stark glänzender Beschlag. Nach dem Schmelzen des Minerals bildet sich zunächst der Probe ein zweiter Beschlag, welcher in der Wärme tief citrongelb und nach dem Erkalten schwefelgelb ist.

Nach längerem Blasen bleibt eine schlackige Masse zurück, welche zum Theil eine schwarze, zum Theil kupferrothe Farbe zeigt.

Beim Schmelzen der Schlacke mit Borax, auf Kohle möchte ich fast vermuthen, daß das Eisen darin in einer dem Schwefelkies (Fe) analogen Verbindung mit Selen, nämlich als FeSe^3 sey.

K.

im Reductionsfeuer, nimmt letztere eine beryllgrüne Färbung an; zugleich bildet sich ein graues geschmeidiges Metallkorn, das beim Schmelzen im Oxydationsfeuer die Kohle mit Bleioxyd beschlägt. Löst man eine kleine Menge des auf Kohle abgerösteten Minerals am Platindrahte in Borax im Oxydationsfeuer auf, so erhält man eine, in der Wärme gelbe, erkaltet grünliche Perle, welche einige Augenblicke mit Zinn auf Kohle geschmolzen, nach dem Abkühlen undurchsichtig und kupferroth erscheint, bei fortgesetztem Blasen auf Kohle einen Bleibeschlag giebt, vollkommen durchsichtig wird und nach dem Erkalten eine rein *vitriolgrüne* Farbe zeigt. Hierbei wird metallisches Kupfer ausgefällt. Wird das Mineral mit Soda gemengt und das Gemenge im Glaskolben erhitzt, so bildet sich kein graues metallisches Sublimat. — Durch eine Silberprobe mittelst des Löthrohrs wurde ein kleines Silberkorn erhalten.

Aus diesen Versuchen resultirt, daß das Mineral aus Selen, Blei, Kupfer und geringen Mengen von Eisen, Silber und Schwefel besteht, aber kein Kobalt, Quecksilber u. s. w. enthält.

Salpetersäure von mäßiger Stärke wirkt auf das Mineral schon in der Kälte ein, und es scheidet sich während der Auflösung des Bleies und Kupfers Selen aus. Bei Unterstützung von Wärme wird das Mineral von Salpetersäure sehr bald zersetzt, wobei sich eine anfangs röthliche, später weiße Salzmasse bildet, welche sich langsam in verdünnter Salpetersäure auflöst. Die Auflösung besitzt eine grünlichblaue Farbe. Chlorwasserstoffsäure bewirkt darin einen weißen krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, welches in heißem Wasser ohne Rückstand wieder aufgelöst wird. Diese Auflösung scheint ein wenig zu opalisiren; salpetersaurer Baryt bewirkt in der sauren Auflösung des Minerals nur einen höchst geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Außer diesen Spuren von Schwefel und Silber befinden sich in

der Auflösung nur noch Blei, Kupfer, Selen und geringe Mengen von Eisen.

B. Quantitative Analyse.

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung dieses Minerals geschah durch Behandlung desselben mit Chlorgas, die Bestimmung des Bleies und Kupfers überdies noch durch Auflösen des Minerals in Salpetersäure, Fällung des Bleies durch Schwefelsäure und Abscheidung des Kupfers durch Kalihydrat in der Wärme.

Bei der Analyse dieses und des folgenden Minerals, mittelst Chlorgases, befolgte ich denselben Gang, den H. Rose bei der Analyse der Harzer Selenfossilien eingeschlagen hat, liefs jedoch das aus Kochsalz, Braunstein und concentrirter Schwefelsäure entwickelte Chlorgas, vor dem Trocknen über Chlorcalcium, noch durch Wasser streichen.

Die Zersetzung des Minerals durch Chlorgas beginnt schon vor dem Erhitzen der Glaskugel.

Zum Gelingen dieser Analysen ist es unumgänglich nothwendig, die von H. Rose angegebenen Vorsichtsmafsregeln streng zu beobachten, namentlich mufs das Chlorgas nur ganz langsam über das Mineral streichen, dieses nur ganz gelinde erhitzt werden, und der rechtwinklich gebogene Schenkel der Röhre, durch welche das Chlorselen abdestillirt wird, einen Durchmesser zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ Zoll haben. — Wird die Kugel zu stark erhitzt, so verflüchtigt sich nicht allein stets etwas Chlorblei (denn dieses ist nicht so feuerbeständig, wie man zuweilen annimmt), sondern die nicht flüchtigen Chlormetalle setzen sich auch zuweilen so fest an die Glaskugel an, dafs sie sich nur schwierig von dieser, selbst bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, trennen lassen.

Nachdem sich kein Chlorselen mehr bildete, liefs ich den Apparat erkalten, und nahm die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Glaskugel, mit Hülfe von Chlorwas-

serstoffsäure in Wasser auf. Die Auflösung wurde nun von dem Rückstande, welcher aus reinen Quarzkörnern, die dem Minerale beigemengt waren, und Spuren von Chlorsilber bestand, filtrirt. Hierauf wurde sie zur Fällung des Bleies mit Schwefelsäure versetzt, langsam zur Trockniss verraucht, und der Rückstand bis zur gänzlichen Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt. Man behandelte nun die Salzmasse mit Wasser und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, filtrirte das schwefelsaure Blei ab, und schlug aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Kalihydrat in der Wärme nieder. — Nach dem Glühen und Wägen wurde dasselbe wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die geringe Menge von Eisenoxyd durch Aetzammoniak niedergeschlagen. Die Fällung des Selens aus der Flüssigkeit in der Flasche, in welcher die flüchtigen Chlormetalle aufgefangen worden waren, geschah durch schweflichtsaures Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde nämlich zuvor so lange mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und erwärmt, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, dann mit schweflichtsaurem Ammoniak bis zum Sieden erhitzt, und endlich das reducirte Selen abfiltrirt. Diese Operation mußte fünf und sechs Mal wiederholt werden, indem nach dem Abfiltriren des Selens, auf erneuerten Zusatz von schweflichtsaurem Ammoniak, wiederum Selen niederfiel.

Da das Papierfilter, worauf man das Selen bringt, sowohl durch das öftere Durchfiltriren der heißen Flüssigkeit, als durch das hierdurch nöthig wiederholte Aussüßen ungemein leidet und leicht beschädigt wird, so ist es vortheilhafter, die Filtration des Selens, statt durch Papier, durch *Amianth* (wie dieß von Berzelius bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w. geschieht), welcher zuvor mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, dann gewaschen, geglüht und gewogen worden ist, vorzunehmen. Nachdem man das Selen darauf fil-

trirt hat, wird die Masse in wasserfreier Luft bei 100° C. getrocknet und hierauf das Gewicht des Selen bestimmt. — Zur Controle wird der Amianth mit dem Selen noch bis zur Verflüchtigung desselben geglüht und dann gewogen. Aus der nach der Abfiltration des Selen zurückgebliebenen Flüssigkeit schlug Aetzammoniak noch eine Spur Eisenoxyd nieder, das dem zugefügt wurde, welches aus den nicht flüchtigen Chlormetallen erhalten worden war. Der Silbergehalt des Minerals wurde auf trockenem Wege bestimmt.

Nach dem Mittel von zwei Analysen wurden aus 2,000 Grm. des Minerals erhalten: 1,574 Grm. schwefelsaures Blei, 0,201 Grm. Kupferoxyd, 0,600 Grm. Selen, 0,090 Grm. Quarz und 0,040 Grm. Eisenoxyd.

Der Silbergehalt des Minerals wurde zu 2 Loth im Centner = 0,0568 Proc. gefunden.

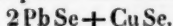
Da nun in 1,574 Grm. schwefelsaurem Blei 1,0748 Blei, und in 0,201 Grm. Kupferoxyd 0,1604 Grm. Kupfer enthalten sind, so besteht das Mineral in 100 Theilen aus:

| | |
|-----------|--------|
| Blei | 53,74 |
| Kupfer | 8,02 |
| Selen | 30,00 |
| Quarz | 4,50 |
| Eisenoxyd | 2,00 |
| Silber | 0,05 |
| Schwefel | Spur |
| | <hr/> |
| | 98,31. |

53,74 Blei nehmen 20,52 Selen auf, um PbSe zu bilden, und 8,02 Kupfer 5,01 Selen, um CuSe , und 10,02, um CuSe zu erzeugen. Die Gesamtmenge des Selen, welche also, bei der letzten Annahme vom Blei und Kupfer aufgenommen wird, beträgt $20,52 + 10,02 = 30,54$. Offenbar ist demnach in dem zerlegten Minerale das Kupfer als CuSe enthalten. In diesem Falle müßte also das-

dasselbe, beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen, die Hälfte des Selen, welches mit dem Kupfer verbunden ist, ausgeben. — Diese Vermuthung bestätigte sich vollkommen durch den nachstehenden Versuch.

6,600 Grm. des reinsten Minerals wurden in einer Röhre von strengflüssigem Glase unter Abschlufs der Luft so lange allmähig erhitzt, bis sich kein Selen mehr entwickelte. — Der Rückstand wog 0,569 Grm.; die Menge des verflüchtigten Selen betrug daher 0,031 Grm., welches der Hälfte des Selen, das in dem zum Versuche angewendeten Erze mit dem Kupfer als CuSe vereinigt ist, sehr nahe kommt. Die Zusammensetzung des untersuchten Minerals entspricht der Formel:



II. Selenblei mit Selenkupfer in einem neuen Verhältnisse.

Die äußeren Charaktere dieses Minerals sind folgende:

Farbe: Röthlich bleigrau, schon etwas in das Cochenillroth schielend.

Glanz: Metallglanz.

Strich: Stark glänzend.

Strichpulver: Graulichschwarz.

Härte: = 2,5 bis 3, bedeutend härter, als Gyps, vielleicht so hart als Kalkspath.

Sehr milde.

Bruch: Eben im Großen, uneben im Kleinen mit öfteren Spuren von Spaltungsflächen.

Spec. Gewicht: 7,4 ... 7,45 (nach meiner Wägung).

Die Begleiter dieses Minerals sind Kupfergrün, Quarz und Kalkspath.

A. Vorläufige Analyse.

Bei dem Erhitzen des Minerals in einem Glaskolben decrepitiert dasselbe zuerst, und zwar stärker als das

vorige, dann giebt es ein rothes Sublimat von Selen und schmilzt endlich zu bräunlichgelben Tropfen. Bei längerer Erhitzung werden diese starr und bilden eine schwarze aufgeblähte Masse.

In der offenen Glasröhre erhitzt, entwickelt das Mineral Selen, und angefeuchtetes Lackmuspapier, welches in dieselbe gebracht wird, röthet sich.

Mit Soda gemengt und im Glaskolben geglüht, giebt das Mineral kein Quecksilber, sondern nur eine Spur Selen aus.

Beim Erhitzen desselben auf Kohle stößt es, unter Verbreitung eines starken Selengeruches, einen braunen Rauch aus, schmilzt sodann und beschlägt die Kohle grau metallischglänzend, später bildet sich ein Beschlag von Bleioxyd, und nach längerem Blasen bleibt eine schwarze, schlackige Masse zurück. Bei Behandlung derselben mit Borax auf Kohle im Reductionsfeuer erhält man ein blafsgrünes Glas und ein graues, ziemlich geschmeidiges Metallkorn, das die Kohle mit Bleioxyd beschlägt.

Das erwähnte Glas nimmt beim Glühen am Platindraht in der Oxydationsflamme eine gelbe Farbe an, wird aber nach der Abkühlung farblos.

Wird das gut abgeröstete Erz am Platindrahte mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer geschmolzen, so bekommt man eine blafsgrünliche Perle, welche bei der Behandlung mit Zinn auf Kohle, während des Erkaltens, undurchsichtig und braun wird. — Beim Abtreiben auf der Capelle liefert es ein kleines Silberkorn.

Gegen Salpetersäure verhält sich dieses Mineral wie das Vorige; nur ist die Auflösung blafsgrüner. Die sauer reagirende Auflösung wird von salpetersaurem Baryt erst nach einiger Zeit sehr unmerklich getrübt; Chlorwasserstoffsäure bewirkt einen Niederschlag von Chlorblei, welcher bei der Auflösung in heißem Wasser nur eine geringe Trübung hinterläßt. Diesen Versuchen zufolge be-

steht das Mineral No. II aus Blei, Selen, Kupfer und Spuren von Silber, Eisen und Schwefel.

B. Quantitative Analyse.

Die quantitative Zerlegung des Minerals geschah nach der oben angeführten Methode.

1,700 Grm. desselben lieferten:

| | |
|------------|----------------------|
| 1,590 Grm. | schwefelsaures Blei, |
| 0,499 - | Selen, |
| 0,085 - | Kupferoxyd und |
| 0,035 - | Quarz, |

oder:

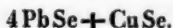
| | |
|--------|------------|
| Blei | 1,085 Grm. |
| Selen | 0,499 - |
| Kupfer | 0,068 - |
| Quarz | 0,035 - |
| | <hr/> |
| | 1,687 Grm. |

Der Silbergehalt wurde durch eine Löthrohrprobe zu $2\frac{1}{2}$ Loth im Centner = 0,071 Procent gefunden.

100 Theile des untersuchten Minerals wurden daher zerlegt in:

| | |
|--------------------|--------|
| Blei | 63,82 |
| Selen | 29,35 |
| Kupfer | 4,00 |
| Silber | 0,07 |
| Quarz | 2,06 |
| Schwefel und Eisen | Spur |
| | <hr/> |
| | 99,30. |

63,82 Blei nahmen 24,37 Selen auf, um PbSe , und 4,00 Kupfer nahe 5,00 Selen, um CuSe zu bilden. — Das untersuchte Mineral enthält also fast genau die Hälfte von CuSe des oben beschriebenen Selenkupferbleies; — seine chemische Zusammensetzung entspricht daher der Formel:



Wir kennen daher nun *drei verschiedene* natürliche Verbindungen von Selenblei mit Selenkupfer, in welchen beide Selenmetalle in einem einfachen und gewöhnlichen Verhältnisse zu einander stehen, nämlich:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1) Selenbleikupfer vom Harz | $\text{PbSe} + \text{CuSe}$. |
| 2) Selenkupferblei vom Harz, und von Hildburghausen | $2\text{PSe} + \text{CuSe}$. |
| 3) Das von mir untersuchte Selen- mineral von Hildburghausen | $4\text{PSe} + \text{CuSe}$. |

Diese einfachen bestimmten Verhältnisse, in welchen Selenblei und Selenkupfer in den genannten drei Mineralien zu einander stehen, machen es sehr wahrscheinlich, daß sie *drei verschiedene* Mineralspecies bilden, um so mehr, als sie auch in ihren äußeren Eigenschaften von einander sehr abweichen, wie die oben mitgetheilte Charakteristik der beiden letztgenannten Verbindungen zeigt; man möchte sich daher veranlaßt sehen, der in diesem Aufsätze beschriebenen *neuen* Verbindung von Selenblei mit Selenkupfer, zur Unterscheidung von den beiden, von H. Rose aufgefundenen, einen besonderen Namen zu ertheilen. — Es erscheint mir jedoch angemessener, damit Anstand zu nehmen, weil es möglich wäre, daß vielleicht bis jetzt nur zufällig chemische Verbindungen von Selenblei und Selenkupfer in bestimmten Mischungsverhältnissen Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden sind, und Verbindungen dieser beiden Selenmetalle wohl auch in unbestimmten Verhältnissen in der Natur angetroffen werden könnten. — Andererseits dürfte der Umstand Beachtung verdienen, daß diejenigen Selenmetalle, welche bis jetzt mit Selenblei verbunden in der Natur angetroffen wurden, wie z. B. Selenkupfer, Selenkobalt, und wahrscheinlich auch Selenquecksilber und Selensilber, immer als Biseleniete aufzutreten scheinen. Diefes dürfte auf bestimmte Verbindungsverhältnisse zwischen Selenblei und anderen, zwar ebenfalls elektropositiven Selenmetallen hindeuten, bei denen

das höhere Seleniet gegen das Selenblei eine elektronegative Rolle spielen möchte.

III. Selenichtsaurer Bleioxyd.

Mit dem unter No. I beschriebenen Selenkupferblei kommt, wie oben angeführt, ein Mineral vor, welches im Aeußeren eine große Aehnlichkeit mit arseniksaurem Blei und den lichten Abänderungen des phosphorsauren Bleies von Zschopau zeigt.

Seine äußeren Charaktere sind folgende:

Form: Kleine Kugeln und traubige Parthien.

Farbe: Schwefelgelb.

Glanz: Fett- bis Glasglanz.

Strichpulver: Weiß.

Bruch: Fasrig.

Härte: = 3..4.

Spröde.

Spaltbarkeit: Deutlich nach einer Richtung.

Specifisches Gewicht: Unbekannt.

Im Glaskolben erhitzt, verknistert das Mineral zuerst ein wenig, giebt aber kein Wasser aus. Beim Rothglühen schmilzt es zu schwarzen Tropfen und es entwickelt sich eine sehr geringe Menge Selen; bei verstärkter Hitze bildet sich aber oberhalb der Probe ein weißer Ring von selenichter Säure.

In einer offenen Glasröhre verhält es sich eben so.

Auf Kohle schmilzt das Mineral sehr leicht zu einer schwarzen Schlacke, wobei sich ein starker Selengeruch entwickelt, und gleichzeitig unter Kochen kleine graue, geschmeidige Metallkügelchen reducirt werden. Zunächst der Probe bildet sich ein bedeutender Bleioxydbeschlag, entfernter von derselben ein grauer, stark metallischglänzender von Selen. Erhitzt man das Mineral für sich in der Pincette im Oxydationsfeuer, so bemerkt man *keine* Färbung der Löthrohrflamme, ebenfalls auch nicht nach dem Befeuchten des Minerals mit Schwefelsäure.

Mit Borax im Oxydationsfeuer geschmolzen, bildet es eine in der Wärme und nach dem Abkühlen gelblich-grüne Perle. Gegen Phosphorsalz verhält es sich ebenso, jedoch ist die Perle nach dem Erkalten reiner grün. Wird die Perle nach dem Abstossen vom Platindrahte für sich auf Kohle zur Abscheidung des Bleies behandelt, und hierauf neben Zinn auf Kohle geschmolzen, so wird sie nach der Abkühlung kupferroth, und nach der Ausfällung des Kupfers durch längeres Blasen zeigt sich eine schwache Reaction auf Eisen. Mit Soda auf Kohle erhält man metallisches Blei, welches sich bei der Behandlung mit Borsäure etwas kupferhaltig zeigt, und einen Beschlag von Blei und Selen.

In Salpetersäure löst sich das Mineral in der Wärme, ohne Aufbrausen und ohne salpetrichen Säure zu entwickeln und Selen auszuschcheiden, zu einer, ein wenig in's Grüne schielenden Flüssigkeit auf. — Diese wird, nachdem sie stark angesäuert worden ist, durch Chlorbaryum nicht getrübt, wonach also das Mineral weder Schwefelsäure noch Silber enthält. — Die Auflösung enthielt nur *Bleioxyd*, *selenichte Säure* und eine sehr kleine Menge Kupferoxyd.

Das beschriebene Mineral ist daher im Wesentlichen *selenichtsaurer Bleioxyd*, und sehr wahrscheinlich durch Zersetzung des Selenkupferbleies, worauf es einen Ueberzug bildet, auf dieselbe Weise entstanden, wie sich zuweilen Vitriolblei aus Bleiglanz bildete. Es liefert das *erste* Beispiel eines natürlichen selenichtsauren Salzes.

IV.

Das *schlackige Kupferpecherz* (Hausmann's muschliges Kupferbraun), welches das Selenkupferblei und selenichtsaurer Blei begleitet, und sowohl unter der Lupe betrachtet, als bei dem Pulverisiren und Schlämmen ganz gleichförmig und frei von fremden Substanzen erscheint,

enthält, wie eine qualitative Untersuchung zeigte, sehr viel *selenichtsaurer Bleioxyd*. Außerdem sind seine Bestandtheile Kupferoxyd, Eisenoxyd und Wasser.

Die beschriebenen neuen Selenfossilien scheinen, für jetzt wenigstens, selten vorzukommen; denn auf eine Nachfrage meldete mir Hr. Meyer, der Besitzer der Grube Friedrichsglück in Tannenglasbach, daß es schwer gewesen sey, aus einem Haufen von 200 Centnern Kupfererzen etwa $\frac{3}{4}$ Pfund derselben zu sammeln.

V. und VI. Selenblei und selenhaltiger Kupferkies aus dem Freiburger Bergamtsrevier.

Im Jahre 1835 kam auf der Grube Emanuel Erbstollen zu Reinsberg auf einem 2 bis 5 Zoll mächtigen Gange Selenblei in Braunsparth, ähnlich wie zu Tilkerode am Harze, vor. Da ganz reine Stückchen desselben beim Erhitzen im Glaskolben Selen in Substanz ausgaben, so vermuthete ich, daß es kein reines Selenblei sey, und stellte, um hierüber Gewißheit zu erhalten, eine Parthie ganz reines Material durch Behandlung des erwähnten Gemenges mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure dar. — In diesem konnte jedoch weder durch das Löthrohr, noch auf nassem Wege, außer Selen, Blei, Silber und einer Spur Eisen, kein anderes Metall, namentlich kein Kobalt, Quecksilber, Kupfer und Zinn aufgefunden werden. Da indessen in diesem Selenblei über 1 Proc. Silber enthalten ist, so könnte es wohl der Fall seyn, daß das Silber hierin mit noch einmal so viel Selen als in dem durch Fällung gebildeten Selen Silber enthalten sey, wodurch sich die ziemlich starke Ausgabe von Selen beim Erhitzen im Glaskolben erklärte.

An einigen Stücken des erwähnten Selenbleies von Emanuel bei Reinsberg befand sich *Kupferkies*. Nachdem derselbe von dem adhärirenden Braunsparthe durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure getrennt worden, wurde

er auf die oben angeführte Weise auf Selen untersucht, wobei sich ein nicht unbeträchtlicher Gehalt davon zeigte.

Auch ein *brauner Mulm* oder Ocker, welcher den selenhaltigen Kupferkies begleitete, und aus Eisenoxyd, Kupferoxyd und Wasser bestand, gab beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre ein rothes Sublimat, unter Verbreitung eines starken Selengeruches.

VII. Haarförmiges Rothkupfererz von Rheinbreitenbach.

Im Jahre 1826 fand ich in Gegenwart des Herrn Hofr. Hausmann in einem Stücke haarförmiger Kupferblüthe von Rheinbreitenbach am Rhein Selen (Schweiger's Journ. Bd. II S. 294). Die weiteren Versuche, welche ich bei dem verewigten Stromeyer anstellte, um zu ermitteln, in welchem Zustande das Selen im genannten Minerale enthalten sey, führten jedoch wegen Mangel an Material zu keinem entscheidenden Resultate. — Seit dieser Zeit bin ich mehrfach bemüht gewesen, diese Frage zu beantworten. Als Resultat meiner Versuche mit reinen hochrothen Krystallen dieses Minerals von Rheinbreitenbach und Moldava im Bannat ergab sich, dafs nur die Abänderung von Rheinbreitenbach meistens kleine Mengen von Selen enthält, dagegen die von Moldava reines Kupferoxydul ist, wie ich auch früher (a. a. O. S. 297) fand. — Da nun beide Abänderungen dieses Minerals in ihren äufseren Charakteren von einander nicht verschieden sind, so möchte Selen kein wesentlicher Bestandtheil des haarförmigen Rothkupfererzes im Allgemeinen seyn, sondern nur ein zufälliger Bestandtheil der Varietät von Rheinbreitenbach, da auch öfters das *Kupferbraun*, welches mit demselben dort vorkommt, nach meinen früheren und jetzigen Versuchen selenhaltig ist.

VIII. Ueber den sogenannten Boulangerit;
von J. F. L. Hausmann.

In der reichen Sammlung Sibirischer Mineralien, welche das Göttingische academische Museum dem verstorbenen Baron von Asch verdankt, bemerkte ich schon vor längerer Zeit mehrere Stufen eines auf den Original-Etiquetten als »güldisches Antimon von der Staroserentnischen Grube im Nertschinskischen« bezeichneten Erzes, dessen Aeußeres auf eine von der des *Antimonglanzes* (*Grauspiefsglanzerzes*) abweichende Mischung schließen, und dessen Verhalten vor dem Löthrohr eine nahe Verwandtschaft mit dem *Jamesonit* vermuthen liefs. Meinem Wunsche, über die Mischung jenes Minerals genaueren Aufschluß zu erhalten, kam die Gefälligkeit meines verehrten Collegen, des Hrn. Prof. Wöhler, entgegen, unter dessen Leitung durch Hrn. Bromeis aus Cassel, der sich bereits mit der Untersuchung ähnlicher Erze beschäftigt hatte, im academischen Laboratorium die Analyse ausgeführt wurde. Das Resultat derselben hat eine Uebereinstimmung mit der Mischung des neuerlich von Hrn. Boulanger zerlegten Erzes von Molières in Frankreich ¹⁾ ergeben, welches auch in Lappland gefunden und vor Kurzem von Hrn. Thaulow untersucht worden ²⁾.

Das Sibirische Erz ist derb;
unvollkommen und verworren faserig, wie mancher
Graubraunstein (*Manganit*);
schwärzlich bleigrau, durch den Strich sich verdunkelnd;

1) *Annales des mines, Ser. III T. VII p. 575.* — Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVI S. 484.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 216.

wenig glänzend, von einem, dem Seidenartigen etwas hinneigenden Metallglanze;
 undurchsichtig;
 wenig spröde;
 ritzt *Bleiglanz* und wird von *Zinkblende* geritzt, daher die Härte = 3.

Von drei möglichst rein ausgehaltenen Stücken wurde bei der Temperatur des Wassers von 16° C., mittelst einer hydrostatischen Wage, das specifische Gewicht bestimmt, welches aber sehr abweichende Resultate gegeben hat, indem das eigenthümliche Gewicht des einen Stückes = 5,688, des anderen = 5,726, und des dritten = 5,941 gefunden wurde. Diese große Differenz rührt ohne Zweifel von der verborgenen Einnengung fremdartiger Theile her. Das letztere Resultat nähert sich sehr dem von Boulanger angegebenen specifischen Gewichte = 5,97. Da aber das von ihm untersuchte Mineral etwas Schwefelkies und Quarz beigemengt enthielt, so ist seine Angabe vermuthlich auch etwas zu niedrig, daher das wahre specifische Gewicht wohl nicht unter 6,0 seyn dürfte.

Das Sibirische Erz kommt mit *Schwefelkies* vor, der theils in Krystallen, theils eingesprengt darin sich findet. Auch sind kleine Krystalle von *Arsenikkies* damit gemengt. Außerdem wird das Erz von *Antimonglanz* begleitet, mit welchem es zuweilen so innig verwachsen ist, daß es sich schwer davon unterscheiden läßt. An der Oberfläche haben die Stufen gewöhnlich einen Beschlag von verschiedenen gelben und braunen Farben, der offenbar durch Zersetzung des Erzes und seiner Begleiter entstanden ist. Hin und wieder dringt diefs Zersetzungsproduct weiter in das Innere ein, und nimmt dann muscheligen Bruch und Wachsglanz an, wogegen der äußere Beschlag gewöhnlich erdig und matt ist.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle schmilzt das Erz leicht mit Aufwallen, unter Verbreitung von Schwefel-

geruch. Die Kohle beschlägt dabei mit Antimon- und Bleioxyd, während ein Theil des Bleies sich reducirt.

Das Erz enthält, nach der Untersuchung des Hrn. Bromeis, in 100 Theilen:

| | |
|----------|---------------|
| Blei | 56,288 |
| Antimon | 25,037 |
| Schwefel | 18,215 |
| | <hr/> 99,540. |

welchem die Formel Pb^3Sb''' entspricht.

Ein Goldgehalt hat sich bei der Untersuchung nicht ergeben; möglich wäre es indessen, daß er sich in den eingemengten Kiesen befände.

Zur Bezeichnung dieses Minerals hat Hr. Thaulow den Namen *Boulangerit* in Vorschlag gebracht. Obgleich eine andere Benennung wohl zu wünschen wäre, so nehme ich doch Anstand jenem Vorschlage durch einen neuen in den Weg zu treten.

IX. *Ueber die wahre Zusammensetzung des natürlichen oxalsauren Eisenoxyduls oder des Humboldtits, verglichen mit der des künstlichen; von C. Rammelsberg.*

Bekanntlich wurde dasjenige Fossil, welches von Breithaupt in der Moorkohle von Kolozoruk bei Bilin aufgefunden und *Eisenresin* genannt worden war, von Mariano de Rivero untersucht ¹⁾, welcher es als eine Verbindung von Oxalsäure mit Eisenoxydul erkannte. Als Resultat einer nicht weiter detaillirten Analyse bestimmte er die Menge der Bestandtheile in diesem durch seine Mischung höchst interessanten Fossil zu 53,86 Ei-

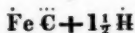
1) *Annal. chim. phys.* T. XVIII p. 207.

senoxydul und 46,14 Oxalsäure, eine Angabe, welche später von keinem Anderen revidirt, und deshalb in alle mineralogische Lehrbücher übergegangen ist.

Durch die Güte des Hrn. Prof. G. Rose erhielt ich eine kleine Menge dieses seltenen Fossils zur Analyse. Sie betrug nur 0,0895 Grm., welche durch Digestion mit Ammoniak zerlegt wurden; das abgeschiedene Eisenoxydul, welches sich größtentheils oxydirt hatte, wog nach dem Glühen 0,036. Aus der Flüssigkeit wurde mittelst Chlorcalcium oxalsäure Kalkerde gefällt, welche nach dem Erhitzen 0,051 kohlen saure Kalkerde gab, aus welcher noch 0,005 Eisenoxyd abgeschieden wurden. Demnach würden jene 0,0895 des Fossils an Eisenoxydul 0,0368, und an Oxalsäure 0,0379 enthalten; oder 100 Theile würden geben:

| | |
|-------------|--------|
| Eisenoxydul | 41,13 |
| Oxalsäure | 42,40 |
| | <hr/> |
| | 83,53. |
| Verlust | 16,47. |

Diese fehlenden 16 $\frac{1}{2}$ Proc. müssen für Wasser genommen werden, ungeachtet ich aus Mangel an Material keinen directen Versuch darüber anstellen konnte. Da der Sauerstoff des Wassers gerade halb so groß als der der Oxalsäure ist, so läßt sich die Zusammensetzung des Humboldtits durch



bezeichnen. Verglichen mit jenem Resultate, ist die berechnete Mischung:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|-------------|-----------|------------|
| Eisenoxydul | 41,13 | 41,404 |
| Oxalsäure | 42,40 | 42,691 |
| Wasser | 16,47 | 15,905 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100 | 100. |

Unmöglich kann Mariano de Rivero die quantitative Analyse des Minerals wirklich gemacht haben, da sich ein so ansehnlicher Wassergehalt doch nicht wohl übersehen läßt. Außerdem aber entsprechen seine Zahlen sehr schlecht der Zusammensetzung des wasserfreien neutralen Salzes; denn beide vergleichen sich folgendermaßen:

| | Mar. de Riv. | Rechnung. |
|-------------|--------------|------------|
| Eisenoxydul | 53,86 | 49,23 |
| Oxalsäure | 46,14 | 50,77 |
| | | <hr/> 100. |

Rivero's Zahlen zufolge müßte sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls zu dem der Oxalsäure wie 1 : $2\frac{1}{2}$ verhalten, was bei einem oxalsauren Salze wohl nicht gut anzunehmen ist.

Der Humboldtit hat in der That dasselbe Ansehen wie das pulverige oxalsaure Eisenoxydul, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit neutralem oxalsauren Kali erhält, und bei dessen Untersuchung Döbereiner 2 Atome Krystallwasser fand ¹⁾. Ich war geneigt, in Folge der erwähnten Untersuchung auch hier $1\frac{1}{2}$ At. zu vermuthen, fand jedoch durch mehrfach wiederholte Versuche Döbereiner's Angabe bestätigt.

Es gab nämlich nach dem Glühen an offener Luft einen Rückstand von Eisenoxyd, welcher in fünf Versuchen folgenden Mengen Eisenoxydul entspricht:

| I. | II. | III. | IV. | V. |
|-------|--------|--------|--------|-------------|
| 38,78 | 39,108 | 38,924 | 38,842 | 39,48 Proc. |

Durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, Zusatz von Salpetersäure, und Fällung durch Ammoniak ergab sich in drei Versuchen an Eisenoxydul:

1) Schweigger's N. Jahrb. der Chemie und Physik, Bd. II S. 90.

| I. | II. | III. |
|--------|--------|--------------|
| 38,783 | 39,096 | 38,862 Proc. |

Die berechnete Zusammensetzung für $\text{Fe} \ddot{\text{C}} + 2 \text{H}$ ist aber:

| | |
|-------------|------------|
| Eisenoxydul | 39,319 |
| Oxalsäure | 40,542 |
| Wasser | 20,139 |
| | <hr/> 100. |

Der fast durchgängig etwas geringere Eisengehalt der Versuche erklärt sich aus der Anwesenheit von hygroskopischer Feuchtigkeit in dem Salze.

Ich muß hier noch bemerken, wie es scheint, daß das von Breithaupt *Gelbeisenerz* genannte Fossil, welches ein basisches schwefelsaures Eisenoxydkali ist, und dessen Zusammensetzung ich schon vor einiger Zeit bestimmt habe ¹⁾, oft bei flüchtigem Ansehen für Humboldtit gehalten wurde, mit welchem es allerdings im Aeußern manche Aehnlichkeit hat.

X. Ueber die Identität des Thomsonits und Comptonits; von C. Rammelsberg.

Es ist schon von mehreren Mineralogen die Vermuthung geäußert worden, daß diese beiden, zur Familie der Zeolithe gehörenden Mineralgattungen in der That identisch seyen. Wenn sich dieß Resultat in Bezug auf die chemische Zusammensetzung, wie wir sogleich sehen werden, ohne allen Zweifel herausstellt, so läßt es sich auch, wiewohl weniger überzeugend, aus den naturhistorischen Charakteren beider ableiten. Nach Brooke ist der Thomsonit zwei- und-zweigliedrig; der Winkel

1) Diese Annalen, Bd. XXXXIII S. 132.

seiner geschobenen Säule beträgt $90^{\circ} 40'$. Der Comptonit gehört demselben Krystallsystem an; Brooke giebt den Säulenwinkel zu 91° , Brewster hingegen zu $93^{\circ} 45'$ an. Bei ihm sind die Abstumpungsflächen der beiderlei Seitenkanten der Säule vorherrschend, und außerdem zeigt er eine etwas gewölbte Endfläche, welche, nach Brewster, eine sehr stumpfe Zuschärfung von $177^{\circ} 35'$ bildet, die auf die scharfen Seitenkanten der Säule aufgesetzt ist. Beide Fossilien stimmen ferner darin überein, daß bei ihnen der blättrige Bruch den beiderlei Abstumpungsflächen der Seitenkanten der Säule parallel geht. Was das specifische Gewicht anbetrifft, so schwankt das des Thomsonits zwischen 2,35 bis 2,40. Das des Comptonits vom Seeberge bei Kaaden ist, nach Zippe's Wägungen, = 2,35 bis 2,38, nach den meinigen = 2,37 bei $18^{\circ},5$ C. Es ist folglich bei beiden dasselbe.

Wir besitzen vom Thomsonit mehrere Analysen; aufser einigen von Th. Thomson angestellten, auch eine von Berzelius des Fossils von den Kilpatrickhügeln bei Dumbarton in Schottland ¹⁾. Der Comptonit vom Vesuv soll von Thomson untersucht worden seyn, doch ist mir seine Analyse nicht weiter bekannt. Dagegen hat Zippe den böhmischen Comptonit aus dem Klingsteine vom Seeberge bei Kaaden zerlegt ²⁾, und ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, die Analyse des Minerals von demselben Fundort zu wiederholen. Neuerlich hat auch Melly den Comptonit von Elbogen untersucht ³⁾.

Diese Analysen haben folgende Resultate gegeben:

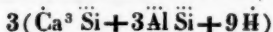
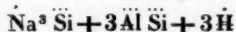
- 1) Jahresbericht, II. S. 96.
- 2) Verhandlungen der Gesellschaft des vaterländischen Museums in Böhmen vom Jahre 1836, S. 39.
- 3) *Biblioth. univers. Nouv. Ser. T. XV* p. 193.

| | Thomsonit nach Berzelius. | nach mir. | Comptonit nach Zippe. | nach Melly. |
|-------------|------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|
| Kieselsäure | 38,30 | 38,735 | 38,25 | 37,00 |
| Thonerde | 30,70 | 30,843 | 32,00 | 31,07 |
| Kalkerde | 13,54 | 13,428 | 11,96 | 12,60 |
| Natron | 4,53 | 3,852 | 6,53 | 6,25 |
| Wasser | 13,10 | 13,097 | 11,50 | 12,24 |
| Kali | | 0,542 | | |
| | <hr/> 100,17 | <hr/> 100,497 | <hr/> 100,24 | <hr/> 99,16. |

Der Kaligehalt scheint mir wesentlich zu seyn, obgleich Zippe versichert, dieses Alkali nicht gefunden zu haben. Seine Analyse giebt mehr Thonerde und weniger Kalkerde, was darin seinen Grund haben könnte, daß die gefällte Thonerde während des Filtrirens mit etwas kohlensaurer Kalkerde verunreinigt wurde. Auch giebt er weniger Wasser an. Aus der Beschreibung seines Verfahrens ergibt sich ferner, daß er die Kieselsäure nicht abgeschieden hat, welche nach dem Gelatiniren und der unmittelbaren Filtration in der Flüssigkeit blieb.

Ich glaube, daß die Uebereinstimmung, welche sich im Uebrigen zwischen den Zahlenwerthen der Analysen zeigt, wohl zu dem Schlusse berechtigt, daß beide Fossilien dieselbe Mischung besitzen.

Nun hat Berzelius für den Thomsonit die Formel $\text{NS} + 3\text{CS} + 12\text{AS} + 10\text{Aq}$ aufgestellt, welche gleich



ist, während sich in seiner »Anwendung des Löthrohrs,« sowohl in der 2ten Aufl. (S. 167), als auch in der 3ten (S. 185), ein Fehler in die Formel eingeschlichen hat, indem überall $\ddot{\text{Al}}$ statt $3\ddot{\text{Al}}$ steht.

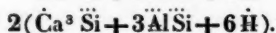
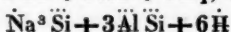
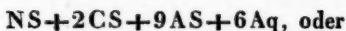
Die berechnete Mischung wäre demnach:

Kie-

| | |
|-------------|--------|
| Kieselsäure | 37,403 |
| Thonerde | 31,211 |
| Kalkerde | 12,974 |
| Natron | 4,749 |
| Wasser | 13,663 |

 100.

Zippe hingegen, welchem die Verwandtschaft zum Thomsonit entgangen zu seyn scheint, berechnet aus seiner Analyse die Formel:



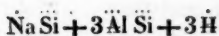
Die berechnete Zusammensetzung für diese in der That sehr einfache Formel wäre:

| | |
|-------------|--------|
| Kieselsäure | 38,397 |
| Thonerde | 32,042 |
| Kalkerde | 11,839 |
| Natron | 6,500 |
| Wasser | 11,222 |

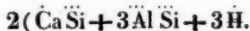
 100.

Sollte indeß diese Formel für den Comptonit richtig seyn, so müßte er fast noch einmal so viel Natron enthalten, als ich gefunden habe.

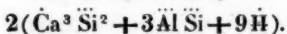
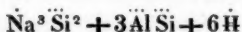
Zippe hat den Comptonit mit dem *Mesole* von Ferröe und dem *Mesolith* verglichen, und betrachtet sie sämmtlich als Abänderungen einer Gattung. Wirklich soll die Krystallform des Mesoliths von Hauenstein, nach der Beobachtung von Haidinger, mit derjenigen des Comptonits übereinkommen. Nun ist die Formel für die Zusammensetzung des Mesoliths von Hauenstein, nach Berzelius, wobei die Analyse von G. v. Freifsmuth zu Grunde gelegt wurde:



und die der übrigen von Fuchs und Gehlen untersuchten Varietäten:



Für den Mesole von Ferröe hingegen giebt Berzelius, nach seiner Analyse, folgende:



Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung liegt also vorzugsweise in dem Alkali- und Kalisilicat, welches im Comptonit ein Silicat, im Mesole ein Bisilicat, und im Mesolith ein Trisilicat ist. Außerdem aber variiren diese Fossilien (so wie die Mesolithe schon unter sich) im Wassergehalt und dem gegenseitigen Verhältniß der Hauptglieder. Zippe begreift sie unter dem gemeinschaftlichen Namen des *Peritomen Kuphon-Spaths*. Als Fundorte des Comptonits in Böhmen führt er noch den Kelchberg bei *Triebtsch*, die Gegend von *Aussig*, und andere des *Mittelgebirges*, *Böhmisch-Kamnitz*, und den Kautenerberg bei *Böhmisch-Leippa*, so wie *Niemes* an.

**XI. Ueber die Zusammensetzung des Eläolithes;
von Th. Scheerer,**

Hüttenmeister auf Modums Blaufarbenwerk in Norwegen.

Durch die Güte des Hrn. Pastor Esmark erhielt ich mehrere Stücke eines feinkörnigen weissen Albits, welcher in der Gegend von Brevig vorkommt, und der, außer einzelnen Hornblende - Krystallen, Parthien eines schmutzig-bräunlichen Minerals einschließt, welches ich zum Gegenstande einer Untersuchung machte. Dasselbe hat Glas- bis Fettglanz, unebenen Bruch, ritzt Apatit und wird durch Quarz geritzt. Es trägt keine Spuren von Krystallinität an sich; nur ein Stück besitze ich, welches ein Paar wenig spiegelnde Krystallflächen zu haben scheint, aus denen sich jedoch kein Schluss auf die Krystallform ziehen läßt. Sein spec. Gewicht, bei 13° R., ist 2,617. Vor dem Löthrohre verhält es sich folgendermaßen: Im Kolben giebt es Wasser, in der Platinzange ist es zu weißem Glase schmelzbar, mit Borax zeigt es schwache Eisenreaction und durch Phosphorsalz wird ein Kieselerdeskelett abgeschieden. Die quantitative Untersuchung auf dem nassen Wege ergab: Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Natron und Kali.

Alle angeführten Kennzeichen und die qualitative Zusammensetzung dieses Minerals stimmen also genau mit denen des Eläolithes überein. Ich nahm damit zur weiteren Prüfung die unten angeführten drei Analysen auf folgende Weise vor: Zu jeder Analyse wurde eine besondere Quantität des Minerals fein gerieben, und darauf in zwei Theile getheilt, um mit dem einen das Wasser und mit dem zweiten die übrigen Bestandtheile zu bestimmen. Ersteres geschah durch Glühen des vorher im Wasserbade getrockneten Pulvers. Zur Aufschlie-

fsung des Minerals wurde Salzsäure angewendet, womit dasselbe nach kurzer Zeit, selbst ohne angewandte Wärme, gelatinirte. Die breiförmige Masse wurde langsam eingedampft, wieder mit Säure befeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Die abgeschiedene, filtrirte und nachher geglühte Kieselerde wurde gewogen, und darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, wodurch bei jeder Analyse eine Quantität ungelösten Albitpulvers zurückblieb, welche in Rechnung gebracht wurde ¹⁾. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit wurden Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und schnell filtrirt. Die ausgesüßte Masse derselben ward bei den Analysen 1 und 2 wieder in Salzsäure gelöst, und dann, durch Kochen mit kaustischer Kaliauflösung in einer Silberschale, das Eisenoxyd von der Thonerde abgeschieden, welche letztere durch Salmiakauflösung gefällt wurde. Bei der Analyse 3 wurde dagegen das Gemenge der Thonerde und des Eisenoxyds erst geglüht und gewogen, und dann wieder in Salzsäure gelöst und auf die eben beschriebene Art vom Eisenoxyd getrennt. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit ward nun durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die von dieser abfiltrirte Solution ward eingedampft, und der Rückstand zur Verjagung des Ammoniaksalzes geglüht und gewogen, welches die summarische Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums gab. Das Kali ward alsdann auf die bekannte Weise durch Chlorplatinium bestimmt. Von der Thonerde und dem Gemenge des Chlornatriums und

1) Trotz der Sorgfalt, welche ich beim Auslesen der Eläolithstücke nahm, konnte ich es nie verhindern, daß etwas Albit in die Analyse kam. Da ersteres Mineral aber so höchst leicht aufschmelzbar ist, und auf letzteres, selbst wenn es zum feinsten Pulver verwandelt wird, Säuren keine merkbare Einwirkung zeigen, so ist bestimmt anzunehmen, daß der eingemengte Albit keinen Einfluß auf die Resultate meiner Analysen hatte.

Chlorkaliums wurden kleine Mengen von Kieselerde abgeschieden und zur Hauptmenge der letzteren hinzuge-rechnet.

Die Resultate der drei Analysen waren nun:

| | 1. | 2. | 3. |
|------------|--------------|--------------|-------------|
| Kieselerde | 44,59 | 44,48 | 44,30 |
| Thonerde | 32,14 | 32,03 | 31,60 |
| Eisenoxyd | 0,86 | 1,30 | 1,16 |
| Kalkerde | 0,28 | 0,24 | 0,32 |
| Natron | 15,67 | 15,76 | } 20,45 ') |
| Kali | 5,10 | 5,24 | |
| Wasser | 2,05 | 2,06 | |
| | <hr/> 100,69 | <hr/> 101,11 | <hr/> 99,93 |

oder im Durchschnitt:

| |
|----------------|
| 44,45 Kieserde |
| 31,92 Thonerde |
| 1,10 Eisenoxyd |
| 0,28 Kalkerde |
| 15,71 Natron |
| 5,17 Kali |
| 2,07 Wasser |
| <hr/> 100,70. |

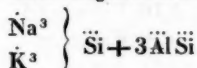
Diese drei Analysen bestätigen nun vollkommen, daß das untersuchte Mineral ein Eläolith war, indem sie mit den Resultaten, welche L. Gmelin und C. G. Gmelin früher von diesem Minerale geliefert haben, eine hinreichende Uebereinstimmung zeigen. Zur Vergleichung setze ich die Resultate dieser beiden Analysen her:

- 1) Diese Summe des Kalis und Natrons wurde aus der gefundenen summarischen Quantität des Chlorkaliums und Chlornatriums berechnet, indem angenommen wurde, daß sich die relativen Mengen derselben durchschnittlich wie in der ersten und zweiten Analyse verhielten, also wie 15,71 : 5,17.

Nach L. Gmelin. Nach C. G. Gmelin.

| | | |
|---------------------------------|--------------|---------------|
| Kieselerde | 43,36 | 41,19 |
| Thonerde | 33,49 | 34,42 |
| Eisenoxyd (und Man- ganoxyd) | 1,50 | 1,34 und Talk |
| Kalkerde | 0,90 | 0,52 |
| Natron | 13,36 | 16,88 |
| Kali | 7,13 | 4,73 |
| Wasser | 1,39 | — |
| | <hr/> 101,13 | <hr/> 102,08. |

Diese Analysen zeigen nur darin eine erhebliche Abweichung von den meinigen, dafs sie 1 bis 2 Procent mehr Thonerde enthalten, und dafs die erstere weniger, die zweite kein Wasser giebt. Wie dem aber auch sey, so stimmen diese 5 Analysen viel besser unter sich überein, als mit derjenigen Zusammensetzung, welche der Eläolith nach der dafür angenommenen Formel:



haben sollte. Nach dieser Formel berechnet, sollte nämlich die Zusammensetzung seyn:

| |
|------------------|
| 41,55 Kieselerde |
| 34,67 Thonerde |
| 15,82 Natron |
| 7,96 Kali |

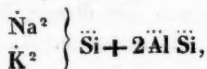
100,00

wenn man annimmt, dafs $\frac{1}{4}$ des Natrons durch Kali ersetzt ist. Sämmtliche Analysen geben also eine nicht unbedeutende Menge Kieselerde zu viel und zu wenig Alkali, wenn man auch den Thonerdegehalt als übereinstimmend gelten lassen will. Um diese Abweichung recht einleuchtend zu machen, ist es am zweckmässigsten, die Zusammensetzung des Mineralen aus dem vorhin angeführten Durchschnittsresultat der drei Analysen auf die

Weise zu berechnen, daß man das Eisenoxyd, im Verhältniß seines Atomengewichtes, in Thonerde, und die Kalkerde und das Kali, ebenfalls im Verhältniß ihrer Atomengewichte, in Natron umwandelt, und dieß Resultat dann mit dem zusammenstellt, welches sich ergibt, wenn man in der oben angeführten Formel nur Natron annimmt. Die Zusammensetzung des Eläolithes wird hier- nach:

| | gefunden: | sollte seyn: |
|------------|--------------|---------------|
| Kieselerde | 46,05 | 42,70 |
| Thonerde | 33,81 | 35,62 |
| Natron | 20,14 | 21,68 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Diese numerischen Resultate unterscheiden sich zu bedeutend, als daß man die obige Formel, aus welcher das zweite berechnet ist, gelten lassen könnte. Die gefundene Zusammensetzung entspricht dagegen sehr nahe einer anderen Formel, nämlich:

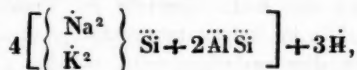


nach welcher der Eläolith zusammengesetzt seyn müßte aus:

| |
|------------------|
| 45,60 Kieselerde |
| 33,82 Thonerde |
| 20,58 Natron |
| <hr/> 100,00. |

Aber außer dieser Abweichung in den *fixen* Bestandtheilen zwischen der bisher gebräuchlichen Formel des Eläoliths und seiner gefundenen Zusammensetzung ist noch die in meinen drei Analysen angegebene Wassermenge zu berücksichtigen. Da dieselbe nicht bei 80° R. aus dem feingepulverten Minerale entweicht, und stets in so großer Uebereinstimmung gefunden wurde, muß sie auch nothwendig eine wesentliche Rolle in der Zusam-

mensetzung des Minerals spielen. In der Formel läßt sich dieselbe ausdrücken durch:



was folgender Zusammensetzung entspricht:

| | |
|--------|------------|
| 44,62 | Kieselerde |
| 33,08 | Thonerde |
| 20,13 | Natron |
| 2,17 | Wasser |
| <hr/> | |
| 100,00 | |

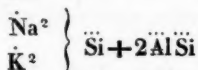
während dieselbe gefunden wurde:

| | |
|---------|------------|
| 45,08 | Kieselerde |
| 33,10 | Thonerde |
| 19,72 | Natron |
| 2,10 | Wasser |
| <hr/> | |
| 100,00. | |

Es scheint jedoch mit diesem Wassergehalte eine besondere Bewandtniß zu haben. L. Gmelin fand denselben geringer (etwa 2 Atomen wasserfreiem Eläolith und 1 Atom Wasser entsprechend), und C. G. Gmelin giebt gar keinen an. Ich lasse es daher unentschieden, ob allen Eläolithen meine aufgestellte Formel hinsichtlich des Wassergehaltes entspricht. Der Schlüssel zu diesem Räthsel könnte nun freilich darin liegen, daß jenes Wasser mit einer bestimmten Menge Thonerde ein Hydrat bildete, welches der übrigen Verbindung in verschiedenen Verhältnissen beigemengt wäre; allein dem widerspricht einerseits der von L. Gmelin bei 1,39 Wasser gefundene Thonerdegehalt (welcher viel niedriger seyn müßte), und andererseits die Unwahrscheinlichkeit der Formeln, welche man erhält, wenn man versucht $\ddot{\text{Al}}\text{H}$, oder auch andere Verhältnisse zwischen $\ddot{\text{Al}}$ und H in die Formel zu bringen.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umbin, auf ähnliche geringe Wassergehalte in anderen Mineralien aufmerksam zu machen. In einer großen Menge von Silicaten, wie z. B. im Turmalin, Cordierit, Topas, Glimmer, Häüyn u. s. w., haben verschiedene Chemiker kleine, aber größtentheils sehr abweichende Wassermengen gefunden. In manchen Mineralien mögen dieselben auf Irrthümern beruhen, und z. B. in anderen flüchtigen Substanzen ihren Grund haben; allein der Beobachtungen sind zu viele und von anerkannt genauen Chemikern, als daß man nicht einige davon als wahr anerkennen sollte. So wie aber erwiesen ist, daß das Wasser einen wesentlichen Bestandtheil eines Mineralen ausmacht, muß es, wie gering dessen Menge nun seyn möge, auch in seiner Formel einen Platz erhalten.

Aus den angeführten Gründen erachte ich also den von mir gefundenen constanten Wassergehalt des Eläolithes noch nicht erwiesen. Es bedarf dazu mehrfacher Untersuchungen von Eläolithen verschiedener Fundorte, die mir nicht zu Gebote stehen. So viel glaube ich aber gezeigt zu haben, daß für die fixen Bestandtheile dieses Mineralen die Formel



viel mehr Wahrscheinlichkeit habe, als die früher gebräuchliche. Für den Nephelin gilt dieselbe Formel, nur daß kein Natron durch Kali ersetzt ist.

XII. Zerlegung einiger Varietäten des Diallags; von Regnault.

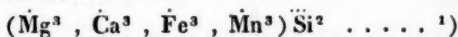
Die zerlegten Varietäten stammten her: No. 1 und 2 vom Traunstein im Salzburgischen, No. 3 aus Piemont,

No. 4 vom Gulsen in Steiermark, No. 5 vom Ural und No. 6 vom Ultenthal in Tyrol. Das spec. Gewicht betrug bei No. 1 und 2 (Probestücken derselben Varietät) 3,115, bei No. 3 = 3,261, bei No. 4 = 3,125, und bei No. 6 = 3,241. No. 1 (wie 2) bildete eine blättrige Masse von grünlicher Bronzfarbe, leicht spaltbar in durchsichtige, graugüne Blättchen. No. 3 hatte nahe dasselbe Ansehen, No. 4 war blättrig, glänzend, von kupfriger Bronzfarbe, No. 5, in Serpentin vorkommend, graugrün mit durchwachsenen Blättern, No. 6 gelbgrün mit Harzglanz.

Die Analysen gaben:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| Kieselsäure | 51,25 | 51,51 | 50,05 | 56,41 | 52,60 | 55,84 |
| Kali | 11,18 | 14,42 | 15,63 | | 20,44 | Spur |
| Bittererde | 22,88 | 21,78 | 17,24 | 31,50 | 16,43 | 30,37 |
| Eisenoxydul | 6,75 | 5,82 | 11,98 | 6,56 | 5,35 | 10,78 |
| Manganoxydul | | | | 3,30 | Spur | Spur |
| Thonerde | 3,98 | 2,46 | 2,58 | | 3,27 | 1,09 |
| Wasser | 3,32 | 3,32 | 2,13 | 2,38 | 1,59 | 1,80 |
| | <u>99,36</u> | <u>99,31</u> | <u>99,61</u> | <u>100,15</u> | <u>99,68</u> | <u>99,88.</u> |

In allen diesen Varietäten verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen mit 1 At. Sauerstoff wie 2 : 1. Die Zusammensetzung aller entspricht also, abgesehen von der kleinen und veränderlichen Menge von Thonerde und von Wasser (obschon letzteres bei 120° C. nur theilweise entweicht), der dem Augit zukommenden Formel:



Nur der grüne Diallag aus dem Euphotid von Corsica (*verde di Corsica*) zeigte bei einer Analyse (die wegen beigemengten Muttergesteins nicht ganz zuverlässig war) eine ganz abweichende Zusammensetzung, und gehört also nicht hierher ²⁾. — Der Gang der Analyse hatte übrigens nichts Eigenthümliches. Die Aufschließung geschah durch Glühen mit kohlensaurem Kali. (*Ann. de Min. Ser. III T. XIII p. 147.*)

1) Wie in Köhler's Analysen. — Ann. Bd. XIII S. 101. P.

2) S. Boulanger, Ann. Bd. XXXVI S. 483, S. 101. P.

XIII. *Chemische Untersuchung des Valencianits;* *von C. F. Plattner.*

Der Valencianit wurde bisher für Adular gehalten, und ist zuerst vom Hrn. Prof. Breithaupt von demselben getrennt ¹⁾ und als eine eigene Species, unter obigem Namen, aufgeführt worden. Der Hauptunterschied besteht, nach Hrn. Breithaupt, nur allein in kleinen Abweichungen in den Winkeln der Krystalle, besonders in denen, welche die beiden deutlichsten Spaltungsflächen unter einander bilden. Specifisches Gewicht und Härte sind auch nach den Bestimmungen vom Hrn. Breithaupt nur sehr wenig von dem Adular abweichend. Da es nun von Interesse schien, die Ursache dieser Verschiedenheit kennen zu lernen, so habe ich vor Kurzem im Laboratorio des Hrn. Prof. H. Rose reine Krystalle des Valencianits von der Grube Valenciana in Mexico, die ich der Güte des Hrn. Prof. G. Rose verdanke, quantitativ auf ihre Bestandtheile untersucht.

1) Verhalten des Valencianits vor dem Löthrohre.

Vor dem Löthrohre zeigt er im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie der Adular. Wird aber ein Splitter desselben in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so bemerkt man ganz deutlich, daß die äußere Flamme, sobald sie ganz rein ist, in der Nähe der Probe ähnlich wie von Kali gefärbt wird, welche Färbung beim Adular nicht so deutlich hervortritt.

1) Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. XXX S. 322.

2) Quantitative Zerlegung in seine Bestandtheile.

6,494 Grm. des geschlämmten Mineralen wurden in einer geräumigen Platinschale mit frisch bereiteter Fluorwasserstoffsäure übergossen, hierauf die nöthige Quantität von Schwefelsäure hinzugefügt und Alles mit Vorsicht bis zur Trockniß eingedampft. Nachdem die erhaltene trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet eine Zeit lang gestanden hatte, wurde bei dem Auflösen der gebildeten Salze in der nöthigen Quantität von Wasser wahrgenommen, dafs noch etwas unzersetztes Steinpulver vorhanden war. Dieses unzersetzte Steinpulver wurde durch vorsichtige Filtration von der Auflösung getrennt, und nach dem Trocknen und Glühen gewogen; das Gewicht desselben betrug 0,783 Grm. Es waren demnach aufgeschlossen: $6,494 - 0,783 = 5,711$ Grm. Aus der Auflösung wurde die Thonerde nebst einer vorhandenen geringen Menge Eisenoxys durch Ammoniak im Ueberschuß gefällt, hierauf filtrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; ihr Gewicht betrug 1,0085 Grm. Sie hatte von dem beigemengten Eisenoxys eine bräunliche Farbe, löste sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bei Unterstützung von Wärme, nach Verlauf einiger Tage vollkommen auf. Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und mit Kaliallösung so lange versetzt, bis alle gefällte Thonerde wieder aufgelöst war und nur allein das Eisenoxys zurückblieb. Das Gewicht des letzteren betrug nach dem Trocknen und Glühen 0,005 Grm. Es kommen demnach auf 100 Theile des Mineralen 0,087 Th. Eisenoxys. Die 0,005 Grm. Eisenoxys von obigen 1,0085 Grm. abgezogen, bleiben 1,0035 Grm. Thonerde. Mithin kommen auf 100 Th. des Mineralen 17,571 Th. Thonerde.

Die von der Thonerde abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von Oxalsäure versetzt und eine Zeit lang an einem warmen Orte ruhig

stehen gelassen; da sich keine Trübung zeigte, so war die Flüssigkeit frei von Kalkerde. Sie wurde nun in einer großen Platinschale abgedampft, und die trockne Masse in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, und mit kohlen-saurem Ammoniak so lange behandelt, bis das saure schwefelsaure Salz sich in neutrales verwandelt hatte. Da ein geringer Theil dieses Salzes, auf Platindraht mit dem blauen Theil der Löthbrohrflamme geschmolzen, in der äußeren Flamme nur auf Kali reagirte, so wurde das Salz in wenig Wasser aufgelöst, die Auflösung, nachdem etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, mit Alkohol verdünnt, und das Kali durch eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuß als Kaliumplatinchlorid gefällt. Das Gewicht dieses Doppelsalzes betrug nach dem Trocknen 4,372 Grm., welche 0,8453 Grm. Kali entsprechen. Es kommen demnach auf 100 Th. des Mineralen 14,801 Th. Kali.

Um die Kieselerde zu bestimmen und zugleich eine Controle für die schon aufgefundene Thonerde zu haben, wurden 2,541 Grm. des Mineralen durch Schmelzen mit der dreifachen Gewichtsmenge trocknen kohlen-sauren Natrons aufgeschlossen, und nach dem gewöhnlichen Verfahren die Erden und das Eisenoxyd bestimmt. In der angewandten Menge fanden sich:

| | | | | | | | |
|------------|-------|------|---------|-----|-----|--------|-----|
| Kieselerde | 1,698 | Grm. | oder in | 100 | Th. | 66,824 | Th. |
| Thonerde | 0,447 | - | - | - | - | 17,591 | - |
| Eisenoxyd | 0,002 | - | - | - | - | 0,080 | - |

Da nun nach den beiden Bestimmungen der Thonerde der Gehalt derselben ein wenig verschieden ist, so kommen, wenn man den Durchschnitt berechnet, auf 100 Th. des Mineralen 17,581 Th. Thonerde.

Es sind demnach in 100 Th. des Valencianits enthalten:

| | |
|------------|---------------|
| Kieselerde | 66,824 |
| Thonerde | 17,581 |
| Kali | 14,801 |
| Eisenoxyd | 0,087 |
| | <hr/> 99,293. |

Aus dieser Analyse ergibt sich also, daß der Valencianit und Adular in der chemischen Zusammensetzung nicht von einander verschieden sind.

XIV. Ueber das Verhalten einiger Substanzen vor dem Löthrohre; von C. F. Plattner.

Wenn man sich oft mit Löthrohr-Versuchen beschäftigt, so fühlt man immer mehr und mehr, von welcher Wichtigkeit die von Berzelius in seiner *Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie* gegebene Regel ist: »Man muß bei Löthrohr-Proben dem geringsten Umstande Aufmerksamkeit schenken, weil er oft dazu dient, Bestandtheile zu entdecken, die man zu finden nicht vermuthen konnte.« Da ich nun, diese Regel stets berücksichtigend, seit dem Erscheinen meiner Abhandlung über Löthrohr-Proben, unter dem Titel: »Die Probirkunst mit dem Löthrohr« (Leipzig, bei Ambr. Barth, 1835), noch verschiedene Erfahrungen mit Hülfe des Löthrohrs zu machen Gelegenheit gehabt habe, und sich unter diesen Erfahrungen einige befinden, welche vielleicht nicht ganz ohne Interesse für die analytische Chemie seyn dürften, so halte ich es für Schuldigkeit, solche im Nachstehenden mitzutheilen.

1) Verhalten des Molybdäns, der Molybdänsäure und des Schwefelmolybdäns für sich im Löthrohrfeuer.

Metallisches Molybdän, wie man es durch Reduction seiner Oxyde im Kohlentiegel bekommt, kann bekanntlich vor dem Löthrohre nicht geschmolzen werden; wird es aber auf Kohle mit der Oxydationsflamme erhitzt, so oxydirt es sich nach und nach, und beschlägt die Kohle in nicht zu großer Entfernung von der Probe mit Molybdänsäure, die an manchen Stellen, und vorzüglich zunächst der Probe, sich als durchsichtige, seidenglänzende Krystallschuppen, ausserdem aber pulverförmig absetzt. Der Beschlag ist in der Wärme von gelblicher Farbe und nach der Abkühlung weifs. (Die Krystallschuppen bilden sich am schönsten, je weiter man die Probe von der Löthrohrflamme entfernt heifs genug erhalten kann. Dafs man dabei die Probe auf die eine lange Seite der Kohle so legt, dafs sie sich nahe an dem Ende befindet, welches man der Löthrohrflamme zu nähern gedenkt, und die Kohle horizontal, und das andere Ende derselben in diejenige Richtung hält, nach welcher die von der Probe sich entfernende Molybdänsäure durch die Löthrohrflamme getrieben wird, darf ich wohl kaum erst erwähnen.) Der Beschlag von Molybdänsäure kann zwar mit der Oxydationsflamme weiter getrieben werden, aber die Stelle, welche er verläfst, erscheint nach völligem Erkalten dunkel kupferroth und metallisch-glänzend von zurückgebliebenem Molybdänoxid, welches durch Reduction der mit der glühenden Kohle in Berührung gekommenen Molybdänsäure gebildet worden ist. Im Reductionsfeuer ist das Molybdän unveränderlich.

Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), welches ebenfalls nicht geschmolzen werden kann, giebt in einem anhaltend guten Oxydationsfeuer auf Kohle dieselben Beschläge wie reines Molybdän, während Schwefel als schweflichte Säure entweicht.

Molybdänsäure schmilzt sehr leicht, verflüchtigt sich aber im Oxydationsfeuer, und beschlägt die Kohle mit krystallinischer Säure und kupferrothem, metallisch-glänzendem Oxyd.

Das Molybdän hat im oxydirten Zustande auch die Eigenschaft, die äußere Löthrohrflamme zu färben. Wird Molybdänsäure an das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes gehängt und mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, so verflüchtigt sie sich und färbt die äußere Flamme gelblichgrün, ganz ähnlich wie Baryt ¹⁾. Dieselbe Färbung bringt auch Molybdänglanz hervor. Erhitzt man nämlich von einem dünnen Blättchen dieses Mineralen, welches man mit der Pincette fest hält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dafs eine Schmelzung erfolgt, die äußere Flamme gelblichgrün gefärbt.

2)

- 1) Beiläufig will ich noch bemerken, dafs das Verhalten der Molybdänsäure zu Borax Erscheinungen darbietet, die Denjenigen, welche anfangen sich mit Löthrohr-Versuchen zu beschäftigen, als Anhaltspunkte dienen können, ob sie eine reine Oxydationsflamme hervorbringen oder nicht. Löst man nämlich nach und nach eine nicht zu geringe Menge von Molybdänsäure in Borax auf Platindraht mit Hülfe einer reinen Oxydationsflamme auf, so bekommt man bekanntlich ein klares, gelblich gefärbtes Glas, welches unter der Abkühlung farblos wird. Behandelt man ein solches Glas eine kurze Zeit mit der Reductionsflamme, so wird es braun, und nach längerem Blasen ganz undurchsichtig. Die Molybdänsäure ist so außerordentlich leicht auf eine niedere Oxydationsstufe des Molybdäns zu bringen, dafs schon eine unreine Oxydationsflamme hinreicht, sie zum grofsen Theil in Oxyd zu verwandeln, welches das Glas braun färbt. Ein gelber Streif in der äußeren Flamme und selbst die Spitze der blauen Flamme bewirkt schon eine braune Farbe in dem Glase. Je schneller man nun ein von Molybdänoxyd ganz undurchsichtig gewordenes Boraxglas wieder völlig klar herstellen kann, um so reiner ist die Oxydationsflamme, welche man anwendet; vorausgesetzt, dafs sie hinreichend wirksam sey.

2) Verhalten des reinen und antimonhaltigen Schwefelbleies auf Kohle im Löthrohrfeuer.

Wird natürliches oder künstliches Schwefelblei auf Kohle geschmolzen, so bilden sich sowohl bei Anwendung der Oxydationsflamme als der Reductionsflamme zwei verschiedene Beschläge. Der flüchtigste davon hat eine weißse Farbe und sehr viel Aehnlichkeit mit einem Antimonoxyd-Beschlag; er besteht aber aus schwefelsaurem Bleioxyd. Der weniger flüchtige erscheint, so lange er noch warm ist, citrongelb, und nach dem Erkalten schwefelgelb; er besteht demnach aus Bleioxyd. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem azurblauen Scheine.

Da man nun einen antimonhaltigen Bleiglanz, sobald er nur wenig Antimon enthält, durch dieses Verhalten nicht von einem reinen Bleiglanz unterscheiden kann, indem sich das bei der Verflüchtigung des Antimons auf die Kohle absetzende Oxyd mit schwefelsaurem Bleioxyd vermenget, so ist man genöthigt besondere Hülfsmittel anzuwenden. Das einfachste Mittel ist die Soda, mit welcher man in solchen Fällen ausreicht, wenn der Antimongehalt nicht sehr gering ist. Man mengt den ganz fein gepülverten Bleiglanz mit einer hinreichenden Menge von Soda, und behandelt dieses Gemenge auf Kohle eine kurze Zeit im Reductionsfeuer. Ist der Bleiglanz frei von Antimon, so bekommt man, während der Schwefel durch das Radical der Soda zurückgehalten wird, nur einen gelben Beschlag von Bleioxyd, der eine blaulichweißse Kante hat. Ist aber Antimon vorhanden, so bildet sich auferhalb des gelben Beschlags von Bleioxyd, auch ein weißer Beschlag, welcher aus Antimonoxyd besteht. Ist der Antimongehalt sehr gering, so bekommt man auf diese Weise kein zuverlässiges Resultat. Man überzeugt sich aber von einem geringen Antimongehalt sehr leicht, wenn man folgendes Verfahren anwendet. Man bringt eine kleine

Menge des gepulverten Bleiglanzes (weil er in ganzen Stücken gewöhnlich decrepitirt), ungefähr 50 Milligrm., mit einem Stückchen Eisendraht von der Stärke einer mittleren Stricknadel zusammen auf Kohle, überdeckt beide Substanzen mit einem Gemenge von Soda und Borax in einem solchen Verhältnisse, daß die Soda das doppelte und der Borax das einfache Volumen ausmacht, und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer so lange, bis aller Schwefel von dem Blei abgeschieden und theils an das Eisen, theils an das Radical der Soda übergegangen ist. Das Blei, was dabei ausgeschieden wird, vereinigt sich mit dem ebenfalls ausgeschiedenen Antimon zu einer Kugel, während nur ein sehr geringer Theil des Bleies und Antimons verflüchtigt wird. Trennt man nach dem Erkalten das Bleikorn von der Schlacke und dem mit Schwefeleisen umgebenen übrig gebliebenen Eisen und behandelt es auf einer anderen Kohle mit ein wenig Soda im Oxydationsfeuer, so verflüchtigt sich zuerst das Antimon und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd, und später verflüchtigt sich auch ein Theil des Bleies und giebt einen Beschlag von Bleioxyd. Berührt man den weissen Beschlag des Antimonoxyds, noch ehe sich ein deutlicher Beschlag von Bleioxyd gebildet hat, mit der Reductionsflamme, so verschwindet er mit einem grünlichblauen Scheine. Bei dieser Probe, welche zwar sehr leicht anzustellen ist, hat man indessen Folgendes zu beachten:

1) Muß man die Abscheidung des Schwefels vom Blei und Antimon in einer in die Kohle ziemlich tief gemachten Grube vornehmen, damit das sich ausscheidende antimonhaltige Blei vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt ist, und sich so wenig wie möglich von dem Antimon verflüchtigen kann.

2) Darf man die Löthrohrflamme nicht auf das ausgeschiedene Metallkorn unmittelbar wirken lassen, weil es in diesem Falle zu stark erhitzt werden würde und

einen Theil seines Antimongehaltes durch Verflüchtigung verlieren könnte; sondern man muß sie nur auf die Schlacke richten, welche aus der angewandten Soda und dem Borax gebildet wird. Man muß daher suchen das Metallkorn mit der Schlacke bedeckt zu erhalten.

3) Hat man nöthig, das ausgeschiedene Metallkorn, bei der Prüfung auf Kohle auf einen Antimongehalt, zuerst mit ein wenig Soda zu bedecken, damit ein vielleicht noch beigemengter Theil Schwefelblei sogleich bei Einwirkung der ersten Hitze zersetzt werde. Verfäbirt man bei einer solchen Probe vorsichtig, so kann man noch einen ziemlich geringen Gehalt an Antimon durch den Beschlag auf Kohle auffinden.

Ist der Antimongehalt im Schwefelblei sehr groß, so bekommt man bei der Behandlung einer solchen Substanz für sich auf Kohle im Oxydationsfeuer nicht nur einen unverkennbaren Antimonoxyd-Beschlag, sondern man bemerkt auch öfters, daß der gelbe Beschlag von Bleioxyd eine dunklere Farbe besitzt als gewöhnlich; er sieht dann, so lange er warm ist, orangegelb und nach der Abkühlung beinahe citrongelb aus, ganz ähnlich wie ein Wismuthoxyd-Beschlag. Es scheint sich in diesem Falle antimonsaures Bleioxyd zu bilden; denn wird ein solcher Beschlag gesammelt, und in Phosphorsalz aufgelöst, so bekommt die Glasperle, nach der Behandlung auf Kohle mit Zinn im Reductionsfeuer, unter der Abkühlung eine schwarze Farbe, wodurch die Gegenwart des Antimons, sobald nicht Wismuthoxyd vorhanden ist, bestätigt wird.

3) Verhalten des Schwefelwismuths auf Kohle im Löthrohrfeuer.

Das künstlich dargestellte Schwefelwismuth verhält sich auf Kohle für sich eben so wie das Schwefelblei. Man bekommt einen weißen Beschlag von schwefelsaurem Wismuthoxyd und einen gelben von Wismuthoxyd,

welcher, so lange er heiß ist, orangegelb erscheint, und unter der Abkühlung citrongelb wird. Das natürliche Schwefelwismuth (der Wismuthglanz) zeigt dasselbe Verhalten, jedoch mit dem Unterschiede, daß er beim Erhitzen in eine stärker kochende Bewegung geräth und auch mehr kleine glühende Tropfen umherwirft. Da das Wismuthoxyd der äußeren Löthrohrflamme keine Färbung ertheilt, so läßt sich durch die Beschläge, welche man vom Schwefelwismuth bekommt, sehr bald nachweisen, ob das Wismuth rein von Blei war oder nicht. Behandelt man Schwefelwismuth mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer, so entsteht nur ein gelber Beschlag von Wismuthoxyd, der in dünnen Lagen blaulichweiß erscheint.

4) Verhalten der Baryt- und Strontianerdesalze zu Soda, sowohl auf Platinblech als auf Kohle.

Die Salze der Baryt- und Strontianerde zeigen vor dem Löthrohre, wenn sie auf Platinblech mit Soda im Oxydationsfeuer geschmolzen werden, dieselben Eigenschaften wie die Salze der feuerbeständigen Alkalien; sie schmelzen, sobald die Säure keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyd reducirt wird, ebenfalls zu einer klaren, durchsichtigen Masse, welche unter der Abkühlung unklar wird. In Folge dieser Eigenschaft lassen sie sich sehr leicht von anderen Erdsalzen unterscheiden, und können in den meisten Fällen durch ihre bekannte Eigenschaft, die äußere Löthrohrflamme zu färben, leicht erkannt werden. Auch unterscheiden sich die Salze der Baryt- und Strontianerde von den Salzen der anderen Erden dadurch, daß sie mit Soda auf Kohle eine flüssige Masse bilden, die, sobald die Säure, mit der diese Erden verbunden sind, keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyd oder Metalle reducirt wird, sich ausbreitet und in die Kohle geht.

Da diese Versuche sehr leicht anzustellen sind, so

können sie als einfaches Mittel dienen, eine geringe Menge Kalkerde in Baryt- oder Strontianerde aufzufinden. Schmelzt man z. B. schwefelsaure Baryterde oder schwefelsaure Strontianerde, wenn diese Salze nicht frei von schwefelsaurer Kalkerde sind, mit 2 Volumentheilen Soda auf Platinblech im Oxydationsfeuer, so bleibt die Kalkerde auf dem Platinblech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück, während die anderen Salze sich zu einer klaren, flüssigen, völlig durchsichtigen Masse über den Kalkerdetheilchen vereinigen. Aehnlich verhält sich die schwefelsaure Kalkerde auch auf Kohle. Nachdem die schwefelsaure Baryt- oder Strontianerde mit der Soda in die Kohle gedrungen ist, und sich Schwefelnatrium gebildet hat, werden bei fortwährendem Blasen die auf der Kohle zurückbleibenden Kalkerdetheilchen leuchtend, und können ganz deutlich gesehen werden.

5) Auffindung einer geringen Menge Nickeloxyds in vielem Kobaltoxyd vor dem Löthrohre.

Da die Prüfung des Kobaltoxydes auf Nickeloxyd auf nassem Wege sehr umständlich ist, so habe ich deshalb einige Versuche vor dem Löthrohre angestellt, und folgendes Verfahren dabei als ein einfaches und zuverlässiges gefunden. Man schmelzt in dem Ohr eines Platindrahtes eine nicht zu geringe Menge Borax zu Glas, und löst in diesem mit Hülfe einer reinen Oxydationsflamme so viel von dem zu prüfenden Kobaltoxyd auf, als das Glas nur aufzunehmen im Stande ist; die gesättigte Boraxglasperle, welche ganz undurchsichtig seyn muß, stößt man ab, und bereitet sich, je nachdem man mehr oder weniger Nickeloxyd in dem Kobaltoxyd vermuthet, auf die angegebene Weise noch eine oder zwei dergleichen Perlen. Diese Glasperlen legt man zusammen in ein auf eine Kohle gemachtes Grübchen, und behandelt sie, neben einem reinen Goldkörnchen von

ungefähr 50 bis 80 Milligrammen Schwere, so lange in einem hinreichend starken Reductionsfeuer, bis man überzeugt ist alles Nickeloxyd aus dem zu einer Perle vereinigten Glase zu Metall reducirt zu haben. Während man dieses Glas mit der Reductionsflamme behandelt, läßt man das flüssige Goldkorn durch behutsames Drehen und Wenden der Kohle von einer Stelle des Glases zur andern fließen, und sammelt so die sich reducirenden Nickeltheilchen auf. Ist das Goldkorn erstarrt, so hebt man es mit der Pincette aus dem Glase heraus, legt es zwischen Papier, und trennt mit Hülfe des Hammers auf dem Amboss das noch anhängende Glas von dem Korne rein ab, was sehr leicht geschieht. Das Goldkorn, welches von einer geringen Beimischung an Nickel schon eine mehr oder weniger graue Farbe bekommen hat, und sich unter dem Hammer auch etwas härter zeigt, als reines Gold, behandelt man nun auf Kohle neben einer Phosphorsalzglasperle eine Zeit lang im Oxydationsfeuer. Hatte man das Boraxglas nicht mit Kobaltoxyd übersättigt, so daß sich von diesem Oxyde nicht auch ein Theil mit reduciren konnte, so bekommt man jetzt eine Glasperle, welche nur von Nickeloxyd gefärbt ist, und daher, so lange sie heiß ist, braunroth, und nach dem Erkalten röthlichgelb erscheint. War hingegen etwas Kobaltoxyd mit reducirt, so bekommt man, da das Kobalt sich eher oxydirt als das Nickel, entweder nur eine blaue Perle, die von Kobaltoxyd allein gefärbt ist oder eine grüne Perle, wenn auch schon etwas Nickel mit oxydirt wurde. In beiden Fällen trennt man das Glas von dem Korne, und behandelt letzteres mit einer anderen Phosphorsalzglasperle im Oxydationsfeuer so lange, bis das Glas gefärbt erscheint.

Hat man im Anfange die Boraxglasperle nicht zu sehr übersättigt, so bekommt man dießmal nur ein von Nickeloxyd gefärbtes Glas, sobald das Kobaltoxyd noch eine Spur von Nickeloxyd enthielt. War es hingegen

frei davon, so bleibt die Phosphorsalzglasperle vollkommen farblos. Das Goldkorn, wenn es nach der Behandlung mit Phosphorsalz noch nickelhaltig ist, darf man nur mit ein wenig reinem Blei auf Kohle zusammenschmelzen und dann auf Knochenasche abtreiben, wodurch es wieder rein erhalten wird.

Schließlich will ich noch erwähnen, daß man dasselbe Verfahren auch bei andern nickelhaltigen Metalloxyden, die aus dem Boraxglase auf Kohle durch bloße Einwirkung der Reductionsflamme nicht reducirt werden können, ebenfalls anwenden kann, wie z. B. bei den Oxyden des Mangans und Eisens.

XV. *Ueber ein neues Vorkommen des Vanadins;* *von A. Schroetter,*

Professor der Chemie am Joanneo in Grätz.

Bekanntlich hat man das Vanadin bis jetzt nur an wenigen Orten der Erde gefunden. Sefström entdeckte es im Jahre 1829 in sehr geringer Menge in einem äußerst weichen Stabeisen vom Taberg in Småland. Dann fand er es, in etwas reichlicherer Menge, in den Frischschlacken des vanadinhaltigen Roheisens. Bald nachher machte Wöhler die Bemerkung, daß ein Mineral aus Zimapan in Mexico, in welchem schon viel früher Del Rio eine eigenthümliche Substanz zu finden glaubte, das man aber nachher irrthümlich für chromsaures Bleioxyd erklärte, wirklich statt dessen vanadinsaures Bleioxyd enthalte. Nach Berzelius besteht dasselbe aus Chlorblei und aus vanadinsaurem Bleioxyde. Später fand Johnston einige Arten von vanadinsaurem Bleioxyde zu Wenlockhead in Schottland in einer verlassenen Grube. G. Rose fand ferner vanadinsaures Bleioxyd unter den

Mineralien von Beresow bei Ekaterinenburg in Sibirien. In der neuesten Zeit endlich hat Hefs ¹⁾ in einem Minerale, das er Volborthit nennt, und das wahrscheinlich aus den Kupfergruben von Syssersk her stammt, an Kupferoxyd gebundene Vanadinsäure gefunden.

Schon im Anfange des Jahres 1837 erhielt ich von S. K. H. dem Durchl. Erzherzog Johann eine Hohofenschlacke aus den Schmelzwerken von Vordernberg in Steiermark, die sich durch ihre lebhaft blaugrüne Farbe auszeichnete, zur Untersuchung. Dieselbe löste sich ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder irgend einer anderen Gasart bei gelinder Erwärmung mit Leichtigkeit in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die Kieselerde gelatinös zurückblieb. Bei der qualitativen Untersuchung fand ich in derselben nur noch Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Bittererde und Thonerde. Als ich aber bei der qualitativen Analyse das vom Eisen und den übrigen Bestandtheilen bereits getrennte Schwefelmangan mit Wasser auswusch, dem hydrothionsaures Ammoniak in etwas größerer Menge als gerade nothwendig ist zugesetzt war, ging die Flüssigkeit anfangs nur schwach gelblich gefärbt, später aber sehr intensiv blutroth durch's Filter. Diese auf die Gegenwart von Vanadin deutende Reaction veranlaßte mich, einige Versuche mit vanadinsaurem Ammoniak anzustellen, das von Sefström selbst bereitet war, und sowohl diese als das weitere Verhalten des Filtrats setzten die Existenz des Vanadins in der Schlacke außer Zweifel. Dasselbe wurde als Schwefelvanadin bestimmt. Ich muß hier bemerken, daß die quantitative Bestimmung der übrigen Stoffe ganz nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt wurde, und daß daher eine weitere Angabe des Details wohl überflüssig ist. Aus 100 Theilen der Schlacke wurden 14,628 Eisenoxyd erhalten, das aber nicht ganz als solches, sondern zum Theil als Eisenoxydul darin enthalten ist. Da

1) Erdmann's Journal für practische Chemie, Bd. XXIV S. 51.

aber die Bestimmung des Verhältnisses dieser beiden Oxyde nicht nothwendig war, und da aus manchen anderen Gründen es schon wahrscheinlich erschien, daß das Eisen als Oxydoxydul in der Schlacke vorhanden ist, so kann man darin 4,000 Eisenoxyd und 9,550 Eisenoxydul annehmen. Unter dieser Voraussetzung ist die Zusammensetzung der Schlacke folgende:

| | |
|---------|--------------|
| 44,250 | Kieselerde |
| 10,500 | Kalkerde |
| 8,373 | Thonerde |
| 6,600 | Bittererde |
| 9,550 | Eisenoxydul |
| 4,000 | Eisenoxyd |
| 13,200 | Manganoxydul |
| 0,373 | Vanadinsäure |
| <hr/> | |
| 99,048. | |

Es ist demnach der Erzberg bei Vordernberg, der schon ohnedieß so viel Merkwürdiges in und um sich vereinigt, der sechste bekannte Fundort des noch immer so seltenen Vanadins. Bisher ist es mir nicht gelungen das Mineral ausfindig zu machen, durch welches das Vanadin in die Schlacke kommt, und dieß war der Grund, aus welchem ich bisher nichts hierüber öffentlich bekannt machte ¹⁾, immer hoffend etwas Erschöpfenderes bringen zu können. Eine sorgfältige Durchsuchung der am Erzberge vorkommenden Mineralien, die freilich an Ort und Stelle unternommen werden müßte, dürfte bald hierüber aufklären. Ich hoffe bei einer anderen Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

1) Der Verfasser hat indeß schon bei der Versammlung der Naturforscher in Prag im Jahre 1837, hierüber eine Mittheilung in der chemischen Section gemacht.

XVI. „Analytische Krystalle.“

Wenn Krystallblättchen bei senkrechtem oder wenigstens nicht zu schiefelem Durchgang des Lichts polarisirte Farben zeigen sollen, so muß bekanntlich das Licht, aus Gründen, welche die Undulationstheorie hinlänglich nachweist, sowohl vor dem Eintritt polarisirt seyn, als auch nach dem Austritt, durch Absorption oder durch Refraction, eine Trennung seiner beiden rechtwinklich gegen einander polarisirten Theile erfahren. Es ist aber auch bekannt, daß solche Blättchen, z. B. Gypsblättchen, ohne sie zwischen Spiegel, Turmaline oder Nicol'sche Prismen zu bringen, schon im gewöhnlichen Lichte, wenn man dasselbe unter einem gewissen Winkel von ihrer Oberfläche reflectiren läßt, die sogenannten polarisirten Farben entfalten, ohne Zweifel weil dann die Blättchen selbst, vermöge der an ihnen geschehenden Refractionen und Reflexionen, die erforderliche Polarisation und Zerlegung ausüben.

Von ähnlicher Art sind vermuthlich die Farben, die Hr. Talbot an gewissen Krystallen, die er „*analytic Crystals*“ nennt, beobachtet hat, als er sie mit seinem Mikroskop betrachtete, und dieses zwar unter dem Objectiv, *nicht aber über dem Ocular* mit einem Nicol'schen Prisma versehen hatte ¹⁾, so daß zwar polarisirtes Licht auf die Krystalle fiel, der zerlegende Apparat aber fehlte. Dergleichen Krystalle liefert eine Lösung von Borsäure, von der man einen Tropfen zwischen zwei Glasplatten gebracht hat. Auf angegebene Weise betrachtet, erscheinen die Kryställchen, welche in einer gewissen Richtung liegen, scharf begränzt und sehr dunkel, die senkrecht darauf liegenden, aber äußerst schwach, bis zur Unwahrnehmbarkeit. Schaltet man zwischen die Krystalle und das Nicol'sche Prisma ein Gypsblättchen ein, so erscheinen die ersteren Krystalle schön grün, die letzteren complementär roth, doch nur an den Umrissen, der mittlere Theil bleibt weiß. Diese Farben wechseln mit der Dicke des Gypsblättchens und der Stellung des Nicol's. Salpeter, oder oxalsaures Chromoxydul-Kali, auch schwefelsaures Chromoxydul-Kali, aufgelöst in Weinsäure, zeigt analoge Farben. (*Phil. Mag. S. III Vol. XV p. 19.*)

1) Vergl. Ann. Bd. XXXV S. 330, auch Bd. XXXIX S. 284.

XVII. *Ueber das Selenquecksilber aus Mexico;*
von Heinrich Rose.

Del Rio erwähnt zuerst eines Selenquecksilbers aus Mexico, das, aufser Selen und Quecksilber, noch Schwefel und Zink enthält. Es kommt zu Culebras, im Bergwerkdistricte El Doctor, in einem Kalksteine vor, welcher auf rothem Sandstein gelagert ist ¹⁾. Aufser ihm theilt Kersten eine qualitative Untersuchung eines Minerals mit, das, nach ihm, aus Selen- und Schwefelquecksilber besteht, und in einer Gangmasse vorkam, welche aus Kalkspath und etwas Quarz bestand, und noch metallisches Quecksilber und Schwefel führte. Es war aus Mexico, indessen ohne nähere Angabe des Fundortes erhalten worden ²⁾.

Das von mir untersuchte Mineral befand sich in einer Sendung von Mineralien, welche Hr. Prof. Ehrenberg durch Hrn. Carl Ehrenberg, Rendanten des Bergwerks von Mineral del Monte in Mexico erhalten hatte. Es war in dieser Sendung eine Reihe von Quecksilbererzen, die zu *San Onofre* gefunden worden waren, und welche dort in solcher Menge vorzukommen scheinen, dafs man das Quecksilber im Grofsen aus diesen Erzen darzustellen beabsichtigt. — Das Quecksilbererz, das ich untersuchte, ist von schwärzlichbleigrauer Farbe, metallisch glänzend, und einem Fahlerze in Glanz und Farbe sehr ähnlich. Es ist milde, und von einer Härte zwischen der des Steinsalzes und des Kalkspathes. Es findet sich derb, mit körnigen, stark verwachsenen

1) Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. XXIV S. 226.

2) Kastner's Archiv, Bd. XIV S. 127.

Zusammensetzungsstücken, ohne Zeichen eines blättrigen Bruches, in Kalkspath und Schwerspath. Vorsichtig getrennt von der Bergart, ist es ohne Zersetzung in einem kleinen Glaskolben vollständig flüchtig, und hinterläßt nicht den geringsten Rückstand; das Sublimat ist schwarz, auch zu Pulver gerieben behält es die schwarze Farbe; das Pulver zeigt keinen Stich in's Röthliche. Mit basischen Substanzen zusammen erhitzt, giebt das Mineral Quecksilberkugeln in Menge. Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verbreitet es den bekannten Selengeruch und beschlägt die Kohle mit einem weissen Rauche. Ein Geruch nach schweflichter Säure kann daher, ungeachtet des bedeutenden Schwefelgehaltes, nicht wahrgenommen werden.

Von Salpetersäure wird das Mineral auch beim Erhitzen nicht angegriffen; — eine Eigenschaft, welche das Selenquecksilber mit dem Schwefelquecksilber zu theilen scheint. Durch Königswasser hingegen erfolgt eine schnelle Einwirkung, wenn es damit erhitzt wird.

Es war unmöglich, das Mineral zu einer quantitativen Analyse von aller Bergart, welche nur aus Kalkspath und Schwerspath bestand, zu befreien. Nur vom ersten konnte es leicht, vermittelst Digestion, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gereinigt werden. Diefes ist der Grund, weshalb das specifische Gewicht desselben nicht bestimmt werden konnte.

Das vom Kalkspath befreite Mineral wurde durch einen Strom von Chlorgas zersetzt. In der Kälte wurde es davon nicht angegriffen; so wie es indessen nur etwas erhitzt wurde, geschah die Zersetzung mit Leichtigkeit. Es bildete sich neben Chlorquecksilber und Chlorschwefel, Chlorselen, und zwar flüssiges Selenchlorür, wenn das Chlorgas langsam strömte und das Mineral stärker erhitzt wurde, Selenchlorid hingegen bei schwächerer Erhitzung und stärkerem Strömen des Gases. Die flüchtigen Sublimate wurden in Wasser geleitet; der zu-

rückbleibende Schwerspath hingegen gewogen und vom Gewicht des angewandten Minerals abgezogen.

Mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die wässrige Auflösung wurde so lange fortgefahren, bis, außer einer sehr geringen Menge von Schwefel, alles aufgelöst und das Selen in Selensäure verwandelt worden war. Der rückständige Schwefel war von rein gelber Farbe, und zeigte sich bei der Untersuchung frei von Selen. — Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, wodurch ein Gemenge von schwefelsaurer und selensaurer Baryterde gefällt wurde. Dieses wurde gewogen und in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, durch welches die selensaure Baryterde reducirt, die schwefelsaure Baryterde hingegen nicht angegriffen wird. Diese Methode der Trennung, welche Berzelius vorgeschlagen hat ¹⁾, glückt vollkommen. Das Selenbaryum wurde mittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure von der schwefelsauren Baryterde getrennt; letztere sah roth aus, und enthielt freies Selen, welches aber beim Glühen sich verflüchtigte. Der Sicherheit wegen wurde die Baryterde, welche in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit enthalten war, durch Schwefelsäure gefällt, und aus der Menge dieser erhaltenen schwefelsauren Baryterde, die der selensauren Baryterde oder die des Selen im Mineral berechnet.

Aus der Flüssigkeit, welche von der Mischung der schwefelsauren und selensauren Baryterde abfiltrirt worden war, wurde die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und sodann das aufgelöste Quecksilber als Quecksilberchlorür mittelst einer Auflösung von ameisensaurem Natron bei einer Temperatur von 60° bis 70° C. gefällt. Aus dem Quecksilberchlorür wurde die Menge des Quecksilbers berechnet.

Die Untersuchung ergab im Hundert:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 9.

| | |
|-------------|--------|
| Selen | 6,49 |
| Schwefel | 10,30 |
| Quecksilber | 81,33 |
| | <hr/> |
| | 98,12. |

oder :

| | |
|---------------------|--------|
| Selenquecksilber | 23,10 |
| Schwefelquecksilber | 75,11 |
| | <hr/> |
| | 98,21. |

Der Verlust entstand besonders dadurch, daß nur eine geringe Menge der Substanz, mit vielem Schwerspath gemengt, zur Untersuchung angewandt worden war.

Die Menge des Quecksilbers im Selen- und im Schwefelquecksilber verhält sich annähernd wie 1 : 4, indem das Selen 16,61 Th. und der Schwefel 64,81 Th. Quecksilber aufnehmen, so daß man sich das Mineral als aus 1 Atom Selenquecksilber, verbunden mit 4 Atomen Schwefelquecksilber zusammengesetzt denken kann, $\text{HgSe} + 4\text{HgS}$. Wahrscheinlich indessen können sich Selen- und Schwefelquecksilber als isomorphe Körper in allen Verhältnissen verbinden.

Unter den erwähnten Selenfossilien befanden sich mehrere, welche auch eine bedeutende Menge von regulinischem Quecksilber enthalten, das in kleinen Kügelchen in der Bergart und im Selen-Schwefelquecksilber enthalten ist. Auch kommt bisweilen Zinnober, doch in geringer Menge in einigen Stufen vor. Die Stufe indessen, von welcher ich zur Analyse anwandte, war rein, sowohl vom gediegenen Quecksilber, als auch vom Zinnober.

XVIII. Untersuchung über die Zusammensetzung der Harze; von H. Hefs.

(Aus dem Bulletin der Petersburger Academie; vom Verf. übersandt.)

Vom Betulin.

Diese Substanz ist bekanntlich in der Birkenrinde entdeckt. Vor Kurzem hat Hünefeld eine Methode zu ihrer Darstellung gegeben ¹⁾. Um sie aber rein zu haben, muß man folgendermaßen verfahren. Die äußere Rinde der Birke, wohl getrocknet, wird in kleine Stücke zerhackt. Darauf erschöpft man sie mit siedendem Wasser, trocknet sie, und zieht nun das Betulin durch siedenden Alkohol aus. Beim Erkalten läßt die Flüssigkeit Betulin fallen. Diefes sammelt man auf einem Filtrum, drückt es aus und läßt es vollständig trocknen. Es ist dann eine pulverige, weiße Masse. Man löst es in Aether und läßt es mehrmals krystallisiren.

Das Betulin bildet keine regelmäßigen Krystalle, sondern warzenförmige Massen; unter dem Mikroskop erscheint es vollkommen homogen und als ein Gummi. Es schmilzt bei 200° C. Geschmolzen ist es eine ganz farblose, klare Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde verbreitet. Es ist sublimirbar, bedarf aber eines Luftstroms, wenn es nicht durch längere Einwirkung der Hitze zum Theil zersetzt werden soll.

Sublimirtes Betulin wurde wieder in Aether gelöst, krystallisirt, und darauf geschmolzen, um es von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien. Uebrigens ist es, selbst im pulverförmigen Zustand, nur schwach hygroskopisch. Seine Analyse gab auf 0,254 Substanz:

1) Journal für practische Chemie, VII, S. 54.

Kohlensäure 0,75 = 0,207381 Kohlenstoff
 Wasser 0,251 = 0,02788 Wasserstoff.

Um den Wasserstoff genauer zu bestimmen, wurde die Analyse in größerem Maassstabe wiederholt, mit Betulin, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Aether gereinigt worden war. Angewandte Substanz = 0,586.

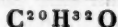
Kohlensäure 1,723 = 0,47642 Kohlenstoff
 Wasser 0,58 = 0,064445 Wasserstoff.

Diese Analysen geben:

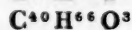
| | I. | II. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-------|-------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 81,64 | 81,30 | 40 | 81,11 |
| Wasserstoff | 10,97 | 10,99 | 66 | 10,92 |
| Sauerstoff | 7,39 | 7,71 | 3 | 7,97 |

Das Atomgewicht des Betulins wäre also 3769,225.

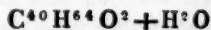
Das Betulin verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren; es besitzt die Eigenschaften eines Unterharzes. Es muß also mit diesen Substanzen verglichen werden. Das *Elemi-Harz* gehört auch zu denselben. Nach H. Rose's Arbeit nimmt man für die Zusammensetzung desselben die Formel an



Verdoppelt man das von Rose
 angenommene Atom, so hat man
 Betulin ist



Beide Formeln lassen sich nicht
 anders in Uebereinstimmung
 bringen, als wenn man das
 Betulin annimmt als



Wie läßt sich aber annehmen, daß eine Substanz, die sich weder mit Alkalien, noch mit Säuren verbindet, ein Atom Wasser bei der zu ihrer Sublimation erforderlichen Temperatur zurückhalten könne? Ohne zu behaupten, daß dies unmöglich sey, wird man mir einräumen, daß es wenigstens nicht wahrscheinlich sey. Gegenwärtig, wo wir so weit vorgerückt sind, daß es Aufgabe des Tages ist, eine rationelle Formel so oder so zu schrei-

schreiben, darf man nichts ohne eine sorgfältige Prüfung annehmen. Diefs nöthigt mich die Analyse von H. Rose zu wiederholen, der für das Elemi-Harz folgende Resultate erhalten hatte ¹⁾).

| | | | |
|-------------|---------------|---------------|----------------|
| Kohlenstoff | 83,25 | 82,85 | 82,29 |
| Wasserstoff | 11,34 | 11,24 | 11,11 |
| Sauerstoff | 5,41 | 5,91 | 6,60 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Mit den beiden ersten Analysen stimmt die Formel vollkommen; die dritte indess giebt zu wenig Wasserstoff, allein sie giebt auch zu wenig Kohlenstoff. Wir sehen nämlich zugleich die Zahl für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff abnehmen. Ich halte diels für eine sichere Anzeige einer unvollständigen Verbrennung, und diels hat mich veranlaßt die Analyse zu wiederholen.

Die Reinigung des zur Analyse angewandten Harzes und dessen Eigenschaften sind von Hrn. Rose so gut studirt, dafs es unnöthig ist, darauf zurückzukommen.

| | |
|---------------------|--------|
| Angewandte Substanz | 0,456 |
| Kohlensäure | 1,396 |
| Wasser | 0,471. |

Diefs giebt:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 84,64 |
| Wasserstoff | 11,47 |
| Sauerstoff | 4,89. |

Dieser Versuch bestätigte meine Zweifel über die vorerwähnten Resultate; allein ich konnte sie doch noch nicht als ganz richtig ansehen, da die Harze im Allgemeinen schwer zu verbrennen sind.

Sehr schöne Krystalle, von einer für sich bereiteten Portion herstammend, und wiederholentlich umkrystallisirt, wurden mit der gröfsten Sorgfalt analysirt.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 51.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXVI.

| | I. | II. |
|-------------|-------|--------|
| Substanz | 0,309 | 0,3755 |
| Kohlensäure | 0,954 | 1,149 |
| Wasser | 0,322 | 0,388. |

Diefs giebt:

| | I. | II. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|---------------|---------------|--------|----------------|
| Kohlenstoff | 85,36 | 85,06 | 40 | 85,66 |
| Wasserstoff | 11,51 | 11,54 | 66 | 11,53 |
| Sauerstoff | 3,13 | 3,40 | 1 | 2,81 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | | <u>100,00.</u> |

Wir finden also wiederum 66 At. Wasserstoff im Radical. Man braucht nur die nach der Formel $C^{40}H^{66}O$ berechneten Zahlen, nämlich:

| | |
|-------------|----------------|
| Kohlenstoff | 85,96 |
| Wasserstoff | 11,22 |
| Sauerstoff | 2,82 |
| | <u>100,00.</u> |

hinzuschreiben, um zu zeigen, daß es wirklich die Zahl 66, und nicht 64 ist, welche die Wasserstoffmenge in dieser Substanz vorstellt. Man sieht hieraus, wie wichtig die genaue Bestimmung des Wasserstoffs ist.

Vor Kurzem hat Hr. Laurent ¹⁾ für die Zusammensetzung des Anime-Harzes gefunden:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 84,6 |
| Wasserstoff | 11,5 |
| Sauerstoff | 3,9 |
| | <u>100,0.</u> |

Hr. Laurent legt diese Zahlen folgendermaßen aus: »Die Formel läßt sich so ausdrücken: $C^{40}H^{66} + H^2O$, d. h. durch ein Hydrat des Fundamental-Ra-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. LXVI p. 315.*

dicals, dessen Derivirte in den Harzen des Elemi, Euphorbium u. s. w. enthalten sind.«

Offenbar war Hr. Laurent vorweg eingenommen von dem Daseyn einer Formel, die wir als unrichtig erkannt haben; es giebt keinen Grund, Wasser in den Unterharzen anzunehmen.

Es ist mithin nicht blofs die physische Beschaffenheit, sondern auch die chemische Zusammensetzung, welche uns zu beweisen trachtet, dafs die Harze des Elemi und Anime das nämliche krystallisirbare Unterharz enthalten. Es wird fast gewifs, dafs das von Bonastre in der Wurzel des *Theerbaums* (*arbre à brai*) entdeckte Harz, dessen Analyse wir Dumas verdanken, auch einerlei ist mit der uns beschäftigenden Substanz. In der That giebt der Vergleich der Zahlen Folgendes:

| | Rechnung. | Dumas, |
|-----------------|--------------|--------------|
| C ⁴⁰ | 85,66 | 85,3 |
| H ⁶⁶ | 11,33 | 11,7 |
| O | 3,00 | 3,0 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,0. |

Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs wir diese Substanz noch in vielen natürlichen Harzen, deren Basis sie bildet, finden werden. Es scheint zweckmäfsig, sie durch einen besonderen Namen zu unterscheiden.

H. Rose hat für die Zusammensetzung einiger Resinate die Formel gegeben $R + C^{40}H^{64}O^4$. Es fragt sich nun, ob diefs nicht Quadri-Resinate seyen, da H. Trommsdorff für das Resinat der Silvinsäure die, von Liebig bestätigte, Zusammensetzung $R + C^{40}H^{60}O^4$ gefunden hat.

Berzelius, diese Zusammensetzung mit der des Terpenthinöl-Chlorhydrats vergleichend, hält sie für die eines Biresinats, was das Atom der Silvinsäure auf



zurückführen würde ¹⁾). Allein bei der eben mitgetheilten Analyse der Unterharze fanden wir 40 At. Kohlenstoff auf 1 und auf 3 Atome Sauerstoff, ohne dafs es möglich wäre, diese Zahl anders als unter sehr wenig wahrscheinlichen Voraussetzungen zu verdoppeln. Es scheint mir also gewifs, dafs das Atom der sauren Harze so ist, wie es direct die Versuche geben, d. h. dafs sie alle, eben so wie die Unterharze, 40 At. Kohlenstoff enthalten. Mulder ²⁾ hat kürzlich für die Zusammensetzung des Antbiar-Harzes die Formel $C^{16}H^{24}O$ gegeben. Offenbar stehen hierin Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnifs 40 : 60, wonach man hätte $C^{40}H^{60}O^{2\frac{1}{2}}$. Mulder, welcher Eigenschaften einer Säure an diesem Harze aufgefunden, fand, dafs es, mit Bleioxyd verbunden, drei Mal so viel Sauerstoff als dieses enthalte. Mulder hat drei Analysen gemacht; allein nur die erste giebt uns die erzeugte Menge von Wasser und Kohlensäure; bei der zweiten ging die Kohlensäure verloren und bei der dritten das Wasser. Ich schliesse daraus, dafs das Resultat seiner Analyse nicht ganz einwurfsfrei sey. Wir dürfen hoffen, dafs diese scheinbare Anomalie unter den Händen dieses geschickten Chemikers verschwinden werde.

Was die sauren Harze betrifft, so verdanke ich der Gefälligkeit unseres Kollegen Hrn. Fritzsche eine Probe Copaivharz und Silvinsäure ³⁾).

0,4345 vom krystallisirten Copaivharz gaben mir:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlensäure | 1,243 |
| Wasser | 0,3915. |

Dies, verglichen mit H. Rose's Analyse, giebt:

- 1) Berzelius's Jahresbericht, No. XVI S. 256.
- 2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 422.
- 3) Hr. Fritzsche glaubt sie beide von Hrn. Schweizer erhalten zu haben.

| | | Rose. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|---------------|----------------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 79,12 | 79,26 | 40 | 79,53 |
| Wasserstoff | 10,01 | 10,15 | 62 | 10,06 |
| Sauerstoff | 10,87 | 10,59 | 4 | 10,41 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> | | |

Die Ansicht der folgenden Tafel zeigt, dafs diese Analysen nicht anders ausgelegt werden können:

| | | | | |
|------------------|---|------------------|---|------------------|
| $C^{40} = 79,27$ | ; | $C^{40} = 79,53$ | ; | $C^{40} = 79,81$ |
| $H^{64} = 10,35$ | ; | $H^{62} = 10,06$ | ; | $H^{60} = 9,77$ |
| $O^4 = 10,38$ | ; | $O^4 = 10,41$ | ; | $O^4 = 10,42$ |
| <u>100,00</u> | | <u>100,00</u> | | <u>100,00.</u> |

Dies Resultat vernichtet also die vermeintliche Isomerie zwischen der Silvinsäure und dem Copaivharz.

Anlangend das krystallisirte Harz, welches ich unter dem Namen Silvinsäure bekommen habe, so gaben 0,22 bei der Analyse:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlensäure | 0,574 |
| Wasser | 0,175 |

also :

| | | Atome. | Berechnet. |
|-------------|---------------|--------|----------------|
| Kohlenstoff | 72,14 | 40 | 72,24 |
| Wasserstoff | 8,74 | 60 | 8,84 |
| Sauerstoff | 19,12 | 8 | 19,92 |
| | <u>100,00</u> | | <u>100,00.</u> |

Da ich das Resultat dieser Analyse für vollkommen sicher halte, so scheint mir gewifs, dafs es ein Harz giebt von demselben Radical wie das in der Silvinsäure, aber mit doppeltem Sauerstoffgehalt. Ich nenne dieses Harz Oxysilvinsäure, und halte es für nützlich zu bemerken, dafs ein Harz, saurer als die Silvinsäure, schon vorausgesehen wurde ¹⁾.

1) Berzelius's Lehrbuch, 1838, Bd. VII S. 32.

Wir können also die Zusammensetzung der untersuchten Harze durch folgende Formeln ausdrücken:

| | |
|----------------------|-------------------|
| Elemi- und Animeharz | $C^{40}H^{66}O$ |
| Betulin | $C^{40}H^{66}O^3$ |
| Copaivharz | $C^{40}H^{62}O^4$ |
| Silvinsäure | $C^{40}H^{60}O^4$ |
| Oxysilvinsäure | $C^{40}H^{60}O^5$ |

Aus diesen Formeln folgt:

1) Dafs die Harze sich wesentlich durch ihren Wasserstoffgehalt unterscheiden.

2) Dafs uns die Harze mehrere Beispiele von der Verbindung eines nämlichen organischen Radicals mit verschiedenen Sauerstoffmengen darbieten.

XIX. *Farbenwechsel des Jodsilbers.*

Bestreicht man weisses Papier erstlich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit einer verdünnten von Jodkalium, so nimmt es, in Folge des gebildeten Jodsilbers, eine blafs gelbe Farbe an. Trocknet man nun das Papier, und hält es dann auf einige Augenblicke an ein Feuer, so verwandelt sich seine blasse Schlüsselblumenfarbe in ein prächtiges, der Sonnenblume ähnliches Gelb. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe nach einigen Secunden gänzlich. Wenn man, während das Papier warm und stark gelb ist, einen Finger oder sonst einen kalten Gegenstand darauf hält, und dann schnell entfernt, so bleibt ein fast weisser Abdruck von demselben auf kurze Zeit zurück. Hr. Talbot, von dem diese Beobachtung herstammt, ist daher der Meinung, dafs das Jodsilber auf diese Weise zu Versuchen über Strahlung und Leitung der Wärme dienen könne. Einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit auf das Papier gebracht, rauben ihm die Eigenschaft, mit der Temperatur seine Farbe zu wechseln; allmählig verdampft aber das Ammoniak, und dann ist diese Eigenschaft wieder hergestellt. Kali und Natron zerstören sie aber bleibend; deshalb darf die Jodkaliumlösung auch nicht zu concentrirt seyn. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XII p. 258.*)

XX. Ueber das Amyloid, eine neue Pflanzen-
substanz;

von Dr. Th. Vogel und Dr. M. J. Schleiden.

Wir wünschen in den folgenden kurzen Bemerkungen nur aufmerksam zu machen auf eine, wie uns scheint, höchst interessante vegetabilische Materie, da es uns zu einer ausführlichen Untersuchung derselben eben so sehr an Zeit als an Material mangelte ¹).

Schleiden hat in dieser Zeitschrift (Bd. XXXXIII Seite 398) in einer Note einer Entdeckung erwähnt, daß beim Embryo einer *Schotia latifolia* die Zellmembran selbst durch Jodine blau gefärbt wird. Wir fanden bei unseren Untersuchungen über den Embryo der Leguminosen mehrfach ein ähnliches Verhalten, aber auch zugleich so wesentliche Abweichungen dieser Substanz von der Natur des Stärkemehls, daß wir uns berechtigt halten, dieselbe als eine neue vegetabilische Substanz anzusprechen, die wir wegen ihrer Eigenschaft, mit kochendem Wasser eine Art Kleister zu bilden und durch Jodine blau gefärbt zu werden, Amyloid nennen.

Das Amyloid kommt gebildet in der Natur vor. Wir fanden es bis jetzt bei *Schotia latifolia* und *speciosa*, *Hymenaea Courbaril*, *Alucunna urens* und einer anderen unbestimmten Art desselben Genus und bei *Tamarindus indica*. — Bei allen diesen Pflanzen sind die Saamen sehr groß, ohne Albumen, und die verhältnißmäßig dünne Saamenschale wird fast ganz von den fleischigen Cotyledonen angefüllt. Das Parenchyma dieser Cotyledonen besteht, mit Ausschluss der sehr zarten Epidermis und der Gefäßbündel, die, bald rundlicher, grö-

1) Diese Bemerkungen wurden schon im Frühjahr 1838 von uns niedergeschrieben, ihre Veröffentlichung durch Zufall bis jetzt verschoben.

fsere, mit Luft erfüllte Intercellularräume, bald regelmässig-polyëdrisch, nur zarte, ebenfalls lusterfüllte Inter-cellulargänge bilden. Bei allen Zellen sind die Wandungen sehr verdickt, mit mehr oder minder deutlich erkennbaren Schichten, und von Porencanälen durchbohrt, die nach Aussen enger, nach Innen sich trichterförmig erweitern.

Der Inhalt dieser Zellen ist eine geringe Menge körnigen Schleims, der durch Jodine brandgelb gefärbt wird, und in Alkohol, kaltem und kochendem Wasser unauflöslich ist.

Dem unbewaffneten Auge erscheint die Cotyledonarsubstanz weißgelb, etwa von der Farbe des Elfenbeins, und läßt sich mit dem Rasirmesser in feine Spähne schneiden.

Mit Jodtinktur benetzt, nimmt die Zellenwandung in ihrer ganzen Dicke eine prachtvolle blaue Farbe an. In kleine Theile zerschnitten und mit kaltem Wasser in einem Porcellanmörser zerrieben, löst sich ein Theil der Masse in Wasser auf, welche Lösung sich ganz eben so verhält wie die gleich zu erwähnende in heissem Wasser.

Kocht man die in kleine Stückchen zerschnittenen Cotyledonen in Wasser, so löst sich eine grössere Menge auf und bildet eine Art von Kleister, der aber, selbst bei bedeutender Verdickung, beim Abkühlen nicht gelatinirt. Nach 12stündigem Kochen bleibt aber doch noch immer, wie es scheint, das ganze Zellgewebe zurück, und nur an äusserst feinen Schnitten sieht man, mit Hülfe des Mikroskops, dafs von den die Wand bildenden Schichten nur die mittleren, mit Ausnahme der inneren und äusseren, aufgelöst sind. Am leichtesten löst sich die Substanz bei *Schotia* am schwersten bei *Tamarindus* auf. Nichts destoweniger werden aber auch nach noch so langem Kochen und nach noch so häufigem Wechseln des Wassers die übrigbleibenden Schichten auch dann noch in ihrer ganzen Masse blau durch Jodine.

Ob sich bei länger fortgesetztem Kochen oder in papinianischer Digestion alles auflöse, haben wir nicht versuchen können.

Die beim Kochen gebildete klebrige Flüssigkeit wird durch wässrige Jodine, nach Maafsgabe der zugeführten Menge, blafsgelb bis dunkelgoldgelb gefärbt. Durch weingeistige Jodtinktur wird sie dagegen als eine schöne blaue *Gallerte* niedergeschlagen. Dieser blaue Niederschlag löst sich aber in destillirtem Wasser vollständig mit *goldgelber Farbe* auf, und wird daraus durch Zusatz von Schwefelsäure in braunen Flocken gefällt.

Durch absoluten Alkohol wird die Auflösung in heifsem Wasser als eine klare, helle Gallerte gefällt, und diese Gallerte wird durch Jod nicht gefärbt.

In diluirtem Aetzkali löst sich die Masse, ähnlich wie in heifsem Wasser auf. Durch Zusatz von Jodine und Säure wird sie daraus als blaue Gallerte niedergeschlagen, welche sich in destillirtem Wasser mit goldgelber Farbe auflöst, ohne dafs nun durch neuen Säurezusatz die blaue Farbe wieder hergestellt würde.

In diluirter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls wie in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit mit etwas röthlichem Schimmer auf, deren Verhalten gegen Jod und Wasser mit dem vorigen übereinstimmt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rasch zu einer braunen Flüssigkeit auf, die durch Jod nur in dunkelbraunen Flocken gefällt wird.

Weitere Versuche, namentlich, ob sich durch Kochen mit Schwefelsäure aus dem Amyloid Zucker bilde u. s. w., konnten wir wegen Mangels an Material nicht anstellen, und ersuchen Chemiker um weitere Verfolgung dieser Andeutungen.

Schliesslich bemerken wir noch, dafs das in der oben erwähnten Anmerkung zu vorschnell von Schleiden Mitgetheilte nach dem Gegenwärtigen zu berichtigen ist.

XXI. *Ungleiche Erhitzung der Elektroden einer Volta'schen Batterie.*

Als Hr. Gassiot die Verbindungsdrähte einer kräftigen Volta'schen Batterie über Kreuz hielt, so daß sie, zwei Zoll von ihren Enden, ein Achtelzoll von einander blieben, trat die gewöhnliche Flammen-Erscheinung ein, und bei allmähligem Auseinanderrücken der Drähte liefs sich die Flamme bis zu einem Viertelzoll verlängern. Nach einer halben Minute war der positive Draht an seinem Ende rothglühend geworden, und bald darauf wurde er weifsglühend, bis er zuletzt sein eigenes Gewicht nicht mehr zu tragen vermochte, und herabbog. In der Meinung, die Erscheinung möge von einer Eigenthümlichkeit der Drähte herrühren, wurden dieselben gegen einander vertauscht; allein der Erfolg war derselbe, der positive Draht erhitzte sich beständig wenigstens bis auf zwei Zoll von der Berührungsstelle (*beyond the contact*; — zuvor war nicht von Berührung die Rede. P.), während der negative kalt blieb. — Hr. Brayley bezeugt die Richtigkeit der Angabe, und fügt hinzu, daß Hr. Gassiot den anfänglich blofs mit Kupferdrähten angestellten Versuch späterhin mit gleichem Erfolg auch mit Drähten von Platin, Eisen, Stahl und Messing wiederholt habe. — Die angewandte Batterie, nach Daniell's Methode construirt, bestand aus 160 irdenen Gefäfsen von Gehalt einer halben Pinte; das Zink stand innerhalb, statt der Membran diente Packpapier, und die Flüssigkeiten waren Lösungen von Kupfervitriol und von Kochsalz (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XIII p. 436*) — Hr. G. hält die eben beschriebene Erscheinung für gänzlich neu; ähnliche, obwohl bei weitem nicht so starke Temperatur-Ueberschüsse des positiven Pols der Säule über den negativen sind indels schon früher von mehreren Physikern beobachtet, doch auch nicht mit Berücksichtigung aller dabei in Betracht kommenden Umstände, namentlich der Abkühlung, welche das besser als Zink die Wärme leitende Kupfer verursacht. Siehe Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 313.

XXII. *Einige Bemerkungen über die von Berzelius, in Betreff der Passivität des Eisens, geäußerten Ansichten; von C. Schoenbein.*

Berzelius hat in seinem jüngst erschienenen Jahresbericht meiner ersten Arbeiten über die Passivität des Eisens erwähnt, und bei diesem Anlaß theoretische Ansichten aufgestellt, über welche ich nicht umhin kann einige Bemerkungen zu machen.

Die Thatsache, daß Eisen, als positiver Pol einer Säule dienend, von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird und Sauerstoff wie das Platin an sich frei auftreten läßt, erklärt Berzelius auf folgende Weise: »Das positive Polende, sagt er, kann als ein elektro-positives Metall par excellence betrachtet werden; mit diesem muß das Eisen, wie jedes andere Metall, elektro-negativ werden. Der Unterschied liegt nur darin, daß das Eisen das Vermögen besitzt, den neuen Zustand in einem höheren Grade zu behaupten, als andere Metalle.« Wenn es mir nun gleich unmöglich ist einzusehen, warum das Eisen dadurch, daß es mit dem positiven Pole einer Säule in leitende Berührung kommt, elektro-negativ werden soll, so will ich dennoch zugeben, daß dem so sey; aber fragen möchte ich dann, wie es wohl zugehe, daß diese Negativität nur in dem einzigen Falle eintritt, wo mit dem Eisen, als dem positiven Pole der Säule, deren Kreis geschlossen wird. Es sollte, wie mir scheint, nach den von Berzelius entwickelten Ansichten, ein Eisendraht, der durch eines seiner Enden mit dem positiven Pol einer offenen Säule communicirt, an seinem anderen Ende nicht angegriffen werden, wenn man dieses z. B. in verdünnte Salpetersäure einführt; denn das positive Polende, als positives Metall par ex-

cellence wirkend, ruft ja in dem Eisen Elektronegativität hervor. Die Erfahrung lehrt, daß unter den erwähnten Umständen das genannte Metall gerade so sich gegen die Säure verhält, als wenn dasselbe für sich allein in die Flüssigkeit eingeführt worden wäre; das Eisen wird angegriffen. Aus dieser Thatsache scheint zu erhellen, daß das Eisen durch den Contact mit dem positiven Pole einer offenen Säule keine Veränderung in seiner elektro-chemischen Natur erleidet. Wenn ich anders Berzelius richtig verstanden habe, so müßte, seiner Ansicht nach, das Eisen für sich allein schon und ohne in irgend eine Flüssigkeit einzutauchen, dadurch negativ oder passiv, eine Art edles Metall werden, daß man es für einige Zeit in Berührung mit dem positiven Pol einer offenen Säule setzte. Die Erfahrung zeigt aber, daß, um die Passivität im Eisen mittelst einer Säule hervorzurufen, die Erfüllung zweier Bedingungen unerläßlich ist: es muß das Eisen als positiver Pol in eine oxyelektrolytische Flüssigkeit eingetaucht, und mit dieser Operation die Säule geschlossen werden. Gesetzt nun, es wäre auch, nach der Berzelius'schen Hypothese, für das Auftreten der Negativität im Eisen das Geschlosseneseyn der Säule nöthig, so sollte, falls ein mit dem positiven Pol verbundener Eisendraht zuerst in verdünnte Salpetersäure eingeführt wird, die chemische Wirkung der letzteren auf das Metall in demselben Augenblicke aufhören, wo man den negativen Pol der Säule mit der sauren Flüssigkeit in Verbindung setzt. Allein nach meinen Erfahrungen tritt unter den angeführten Umständen die Passivität des Eisens auch nicht ein. Ich muß hier wiederholt auf den wichtigen Umstand aufmerksam machen, daß das Eisen durch den Strom einer Säule nicht in den passiven Zustand versetzt werden kann, falls dasselbe unmittelbar vor dem Schließen des Kreises von der Flüssigkeit, gegen die es (das Eisen) chemisch indifferent gemacht werden soll, angegriffen worden ist;

und ich muß ferner in Erinnerung bringen, daß die Passivität eben so wenig durch bloße strömende Elektrizität in dem Eisen hervorgerufen werden kann, als der bekannte polare Zustand in den Metallen, welche als Elektroden gedient haben. Damit der eine und der andere dieser Effecte erhalten werde, ist unumgänglich, außer einem Strome, noch die Gegenwart elektrolytischer Flüssigkeiten nöthig, in welche die Metalle einzutauchen haben, deren elektromotorischer Charakter verändert werden soll. Diese Thatsache ist von der allergrößten Wichtigkeit und enthält ohne allen Zweifel den Schlüssel für die Erklärung aller Passivitäts-Erscheinungen sowohl, als auch der Modificationen, welche die elektro-chemische Natur der Metalle unter gewissen Umständen erleidet. Ich werde demnächst die Lösung dieses Räthsels versuchen, und, wie ich hoffe, auf eine Weise, die genügend seyn, und welche namentlich auch darthun wird, daß weder das Eisen, noch irgend ein anderes Metall indem es unter den durch Hrn. Marianini und andere Physiker bekannt gemachten Umständen seinen elektro-chemischen Charakter verändert, eine wirkliche Modification seiner ursprünglichen Beschaffenheit erleidet; daß, mit anderen Worten, aus einem positiven Metall nie ein negatives und aus einem negativen nie ein positives werden kann. Meine letzte Arbeit über die Polarisation der metallischen Elektroden wirft bereits ein ziemlich helles Licht auf die Ursache der Veränderung der elektromotorischen Verhältnisse der Metalle, und zeigt, daß letztere an der Erregung der secundären Ströme keinen Theil haben. Es ist nicht schwer einzusehen, daß mit der richtigen Deutung der in Rede stehenden Erscheinungen auch eine Reihe anderer, für die elektro-chemische Theorie höchst wichtiger Probleme gelöst seyn wird, und daß namentlich dadurch die Frage über das Verhältniß der chemischen Thätigkeit zum hydro-elektrischen Strome zur unwiderruflichen Entscheidung kommen muß.

Kehren wir nun wieder zu unserem eigentlichen Gegenstande zurück. Berzelius spricht in seinem Jahresberichte die Ansicht aus, daß eine, in den Volta'schen Kreis gestellte Kalilösung deshalb an dem als positiver Pol dienenden und in sie eintauchenden Eisendraht den Sauerstoff (unabhängig von der Schließungsweise der Säule) frei auftreten lasse, weil sie als elektro-positiver Körper das Metall elektro-negativ mache. Neutralisiren wir das Kali mit irgend einer Sauerstoffsäure, z. B. mit Salpetersäure, so verhält sich das Eisen, wie die Erfahrung lehrt, in dem Neutralsalz gerade so wie in der Kalilösung. Der elektro-chemisch indifferente Salpeter kann aber, wie mir scheint, nach Berzelius's Ansichten unmöglich so auf das Eisen wirken, wie er sich denkt, daß dieß das Kali thue. Wenn aber in zwei so verschiedenartigen Lösungen die gleiche Passivitäts-Erscheinung eintritt, oder, um mit Berzelius zu reden, das Eisen unter einander so entgegengesetzten Umständen elektro-negativ wird, so ist es mir kaum möglich die Aeußerung meines Zweifels an der Richtigkeit der fraglichen Erklärungsweise zurückzuhalten. Es scheint mir überdieß eine mit letzterer nicht in gutem Einklange stehende Thatsache zu seyn, daß concentrirte Salpetersäure, der Berzelius doch gewiß einen eminent elektro-negativen Charakter zuschreibt, dieselbe Wirkung auf das Eisen hat, welche der schwedische Naturforscher der Kalilösung beimist. Ist es nach den Grundsätzen der heutigen Elektrochemie möglich, daß eine der kräftigsten Säuren und eine der kräftigsten Basen auf einen dritten Körper einen und eben denselben elektro-chemischen Einfluß ausübt? Nach meinem unmaßgeblichen Dafürhalten muß diese Frage durchaus verneinend beantwortet werden.

Die Hypothese Berzelius's über die Ursache der Passivität läßt, wie mir scheinen will, ebenfalls nicht einsehen, warum z. B. das secundär passive Ende eines

Eisendrahtes wieder thätig wird, wenn man das natürliche (active) Ende desselben Drahtes zuerst in gewöhnliche Salpetersäure taucht, und warum umgekehrt das natürliche Ende in den passiven Zustand tritt, wenn man vor letzterem das passive Ende in die Säure führt. Nach Berzelius haben wir in einem Eisendraht mit einem passiven und activen Ende ein Volta'sches Element, in welchem ersteres Ende als das negative und letzteres als das positive Metall zu betrachten ist. Warum hört nun, sobald beide Enden in der Säure sich befinden, jeder Volta'sche Gegensatz zwischen denselben auf; oder warum wird das negative Ende positiv, wenn man das positive Ende zuerst in die Säure taucht, und warum wird dieses negativ, wenn jenes zuerst in die saure Flüssigkeit gebracht wird? Warum wird überhaupt der Volta'sche Erfolg bestimmt von der Ordnung, in welcher beide Enden nach einander in die Säure eingeführt werden? Da der negative Theil des in Rede stehenden Plattenpaares von der gleichen Säure umgeben ist, mit welcher der positive Theil in Berührung steht, und da jener, für sich allein in die Säure gebracht, eben so gut fortfahren würde passiv zu seyn, als dieser unter den gleichen Umständen in seiner Thätigkeit verharret, so sehe ich, wenn ich mich auf den Berzelius'schen Standpunkt versetze, durchaus keinen Grund, warum beide Enden, wenn sie irgendwie leitend mit einander verbunden sind, nach dem Eintauchen in die Säure nicht in demjenigen elektromotorischen Zustand verbleiben, in welchem sie sich vor der Immersion befunden, und ich begreife nicht, warum immer das zuletzt in die Säure eingeführte Ende die Beschaffenheit des erst eingetauchten annimmt.

Meiner Ansicht nach, kann die eben besprochene Thatsache von der Contacthypothese nicht erklärt werden, und deswegen betrachte ich auch das Urtheil, welches Berzelius über den von Faraday und mir selbst

aus einigen Passivitäts-Erscheinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Galvanismus gezogenen Schluß gefällt hat, für eben so wenig gegründet, als das Fechner'sche, welches ich neulich in den Annalen beleuchtete.

Noch hätte ich Einiges über die von Berzelius in Betreff der Passivität des Eisens geäußerten Ansichten zu sagen; ich unterlasse dies aber, da ich, wie bereits bemerkt, beabsichtige, in einiger Zeit dem wissenschaftlichen Publicum eine eigene Arbeit über die Ursache des anomalen elektro-chemischen Verhaltens des erwähnten Metalles vorzulegen; bei welchem Anlaß ich auf die noch zu erörternden Punkte zurückkommen werde.

Wenn ich in voranstehenden Zeilen meine Meinung freimüthig ausgesprochen, wenn ich es gewagt habe die Richtigkeit einiger Ansichten des Mannes zu bezweifeln, auf den unsere Zeit mit allem Rechte stolz ist, und welcher unstreitig unter den jetzt lebenden Chemikern den höchsten Rang einnimmt; so wird mir, ich bin dessen überzeugt, Berzelius selbst die genomme Freiheit am allerwenigsten übel deuten; denn ihm liegt, wie jedem ächten Naturforscher, die Ermittlung der Wahrheit unendlich mehr am Herzen, als die Festhaltung seiner hypothetischen Ansichten.

XXIII. *Ueber die Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe.*

Im 41sten Bande dieser Annalen wurde gezeigt, wie man das specifische Gewicht der Dämpfe auf eine rationale Weise aus den Ergebnissen der Beobachtung berechnen könne. Namentlich wurde gezeigt, daß, wenn man die vier dabei in Betracht kommenden Barometerstände

stände als gleich annimmt, und auch von den entsprechenden Temperaturen nur die beim Zuschmelzen der Röhre als verschieden von den übrigen drei ansieht, die Rechnung auf neun oder zehn Zeilen zurückgeführt werden kann, sobald man sich erlaubt, die Correctionen für die Glas-Ausdehnung und den Luft-Rückstand zu vernachlässigen. Mit einer kleinen Abänderung der Formel läßt sich indess, bei gleicher Kürze der Rechnung, auch der Luft-Rückstand berücksichtigen, ja wenn dieser eine gewisse, nicht zu geringe, noch zu beträchtliche Gröfse hat, sogar ein genaueres Resultat erlangen.

Bezeichnet nämlich wie früher:

das Gewicht eines Kubikcentimeters beim Barometerstand = b .
in Grammen Temp. = t . Temp. = t' .

| | | |
|-------------------------|-----|------|
| der Luft | s | s' |
| des lufthaltigen Dampfs | S | S' |

das Volum in Kubikcentimetern

| | | |
|----------------------------------|-----|------|
| der dem Dampfe beigemengten Luft | v | v' |
| des Glasgefäßes | V | V' |

und heist P der Gewichts-Unterschied zwischen dem bei t' mit lufthaltigem Dampf und bei t mit Luft gefüllten Gefäß (ein Unterschied, der positiv oder negativ seyn kann, je nachdem der Dampf specifisch schwerer oder leichter ist als die Luft), so hat man:

$$\pm P = V' S' - V s ; \quad S' : S = s' : s$$

und dadurch das specifische Gewicht des lufthaltigen Dampfs:

$$\frac{S}{s} = \frac{V s \pm P}{V' s'}$$

Aus dieser Formel, die nur in der Ausdrucksweise von der früher gegebenen (4) abweicht, ergibt sich, wie a. a. O. näher entwickelt worden, durch Multiplikation mit $\frac{V}{V-v}$ hinlänglich genau $\frac{\sigma}{s}$ oder das specifische Gewicht des reinen Dampfs:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{Vs \pm P}{(V - v)s'} \cdot \frac{V}{V'} \dots \dots \dots (A)$$

oder wenn man $V' = V$ setzt, d. h. die Correction für die Ausdehnung des Gases vernachlässigt:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{Vs \pm P}{(V - v)s} \dots \dots \dots (B)$$

Da V' in Wahrheit größer ist als V , so giebt diese Formel das spezifische Gewicht des Dampfs immer etwas zu groß. Wenn also das dem Dampfe beigemengte Luftvolum nicht sehr bedeutend ist, kann man sich erlauben zu setzen:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{(V - v)s \pm P}{(V - v)s} \dots \dots \dots (C)$$

da der Unterschied zwischen den Ausdrücken (B) und (C) nur

$$\frac{s}{s'} \cdot \frac{v}{V - v}$$

beträgt, und, als das spezifische Gewicht des Dampfs vermindernd, das Resultat sogar genauer macht.

Nach der Formel (C) läßt sich nun die Rechnung in zehn Zeilen ausführen, und zwar, da

$$s : s' = 1 + \alpha t' : 1 + \alpha t,$$

mit Hülfe der früher für die Logarithmen der letzteren Größen gegebenen Tafel.

Beispiel. Es war:

$$V - v = 264,5 \text{ C. C. } ^1) \quad t' = 170^\circ \text{ C.} \quad b = 744 \text{ Mm.}$$

$$P = +0,606 \text{ Grm.} \quad t = 9,5$$

$$\text{Log}(1 + \alpha t') = 0,20965$$

$$- \text{Log}(1 + \alpha t) = 0,01481$$

$$+ \text{Log}. P \quad \quad \quad 0,19484 \dots \text{Zahl: } 1,566,$$

$$= 0,78247 - 1$$

$$0,97731 - 1$$

$$- \text{Log}(V - v) = 2,42243$$

$$0,55488 - 3$$

$$- \text{Log}. s \quad \quad \quad = 0,08972 - 3$$

$$0,46516 \dots \text{Zahl: } 2,918$$

$$\text{Spec. Gewicht} = 4,484.$$

1) V , das hier nicht in die Rechnung eingeht, war 265 C. C.

Auf die a. a. O. S. 454 angegebene Weise berechnet, ergibt sich die specifische Gewicht

ohne Glas correction, d. h. nach (B) = 4,487

mit derselben, d. h. nach (A) = 4,468.

Ohne diese Correction, also nach Formel (B), aber mit Berücksichtigung des Umstandes, daß bei dem gewählten Beispiel der Barometerstand während des Zerschmelzens der Röhre 740 Mm. war (wofür man in obiger Rechnung vom $\text{Log.}(1+at)$ die Berichtigung für 744 bis 740, d. h. 4 Mm. aus Taf. IV S. 465 a. a. O., nämlich 0,00228 abziehen hätte, und dadurch die Zahl 4,508 bekäme), findet Hr. Dr. Müller ¹⁾.

= 4,512.

Mit Berücksichtigung der Glas correction, also nach Formel (A), ergäbe sich unter denselben Umständen:

= 4,492.

Dieses Resultat, das richtigste von allen, kommt also den beiden ersten Zahlen näher.

Wenn das Wägen des mit Dampf erfüllten Glasgefäßes sogleich nach dem Erkalten desselben vorgenommen wird, möchte wohl nur sehr selten zwischen dieser Operation und dem Zerschmelzen des Gefäßes eine barometrische Differenz von 4 Millimetern eintreten. In den meisten Fällen dürfte diese Differenz wohl nicht 1 Mm. betragen, und dann ist der Fehler, der aus Vernachlässigung der Glas correction entspringt, besonders wenn die Temperatur t' sehr hoch ist, bedeutender als der Einfluß der barometrischen Differenz. Wenn man also die Glas correction durchaus vernachlässigen will, so kann man auch die Aenderungen des Barometerstandes unberücksichtigt lassen, und ohne Schaden bei der Formel (C) stehen bleiben, zumal sie, bei größter Kürze der Rechnung, ein Resultat liefert, das dem wegen der Glas correction berichtigten näher kommt, besonders wenn das rückständige Luftvolum größer ist als im gewählten

1) Annal. d. Pharm. Bd. XXVIII S. 162.

Beispiel, wo es nur 0,5 C.C. betrug. Die Berücksichtigung der Glas correction ist übrigens eine sehr geringe Mühe, da sie die Rechnung nur um zwei Zeilen verlängert.

XXIV. *Ueber die Fortpflanzung der Wärme in Flüssigkeiten; von Hrn. Despretz¹⁾.*

Rumford hat zu beweisen gesucht, daß die Flüssigkeiten und Gase keine Wärmeleiter seyen. Er erklärt die Fortpflanzung der Wärme in den Flüssigkeiten durch eine Bewegung der Theilchen. Nicholson und Pictet dagegen haben, durch Erwärmung der Flüssigkeit von der Oberfläche her, dargethan, daß diese Körper leitend sind.

Vor allem sind Murray's Versuche entscheidend. Dieser Gelehrte sah, als er Flüssigkeiten in Gefäßen von Eis von oben her erwärmte, die Temperatur am Boden der flüssigen Säule um mehr Grade steigen. Diese Flüssigkeiten waren Oel und Quecksilber.

Alle diese Versuche dienten wohl dazu, die Wärmeleitung der Flüssigkeiten festzustellen, nicht aber das Gesetz der Fortpflanzung kennen zu lernen. Es ist dies Gesetz, welches ich mir vorgenommen in gegenwärtiger Arbeit nachzuweisen.

Mein Apparat besteht aus einem Holzcyylinder von 218 Millimetern innerem Durchmesser und 1 Meter Höhe; seine Wandung war 28 Millimeter dick, und sein Boden bestand aus verzinnem Kupferblech.

Durch Löcher in der Wand dieses Cylinders wurden zwölf Thermometer horizontal hineingesteckt, und zwar so, daß die Mitte des Behälters eines jeden die Axe des Cylinders einnahm. Die Länge der Behälter betrug 70 Millimeter.

1) *Compt. rend. T. VII p. 933.*

Der Abstand des oberen Thermometers von der Wärmequelle betrug 46 Millimeter. Die sechs, dieser Quelle näheren, Thermometer waren 45 Millimeter von einander entfernt, die übrigen 90. Der metallische Boden stand mit Wasser von der Temperatur der Luft in Berührung. Auf dem oberen Theil der Flüssigkeitssäule ruhte ein zur Aufnahme von heissem Wasser bestimmtes Gefäß von dünnem Kupfer. Um am Beobachtungsort die Temperatur nicht zu verändern, hatte man diees Kupfergefäß so eingerichtet, daß es von einem anstoßenden Zimmer mit siedendem Wasser versehen werden konnte; ein zweites Rohr führte das heiße Wasser in dieses Zimmer zurück, so daß keine Dämpfe, ausser einer geringen Menge, die aus dem Zwischenraum von 2 Linien zwischen dem Gefäß und dem Cylinder hervordrang, in der den Apparat umgebenden Atmosphäre erschienen.

Der Versuch, dessen Resultate wir sogleich angeben wollen, dauerte zwei und dreissig Stunden. Während dieser Zeit goß man ohne Unterbrechung von fünf zu fünf Minuten siedendes Wasser in das Kupfergefäß. So war dann die Temperatur so constant wie möglich. Von Stunde zu Stunde zeichnete man die Temperatur der flüssigen Säule auf; erst nach 24 Stunden konnte deren Zustand als stillstehend betrachtet werden. Man beobachtete dann noch sechs Stunden lang die Temperatur. Das Mittel aus diesen ist weiterhin angegeben. Als Boden war ein metallischer guter Leiter gewählt, um den unteren Theil auf eine constante Temperatur zu erhalten; aber die Einwirkung desselben war Null. Das letzte Thermometer schwankte nicht; nur die sechs ersten zeigten eine merkliche Temperatur-Erhöhung. Das nächste an der Wärmequelle zeigte gegen die Luft einen Ueberschuß von $37^{\circ},24$ C., das entfernteste von den sechs dagegen nur einen von $3^{\circ},45$.

Versuch. — Dauer, 32 Stunden. — Stand der Thermometer in den letzten sechs Stunden. — Temperatur der Luft 8°,78 C.

| Thermometer. | Temperatur. | Ueberschuß üb. d. Luft. | Quotient. |
|--------------|-------------|-------------------------|-----------|
| No. 1 | 46°,03 C. | 37°,24 C. | |
| - 2 | 32 ,82 | 22 ,04 | 2,2 |
| - 3 | 23 ,31 | 14 ,53 | 2,3 |
| - 4 | 17 ,91 | 9 ,13 | 2,2 |
| - 5 | 14 ,43 | 5 ,65 | 2,2 |
| - 6 | 12 ,23 | 3 ,45 | |

Bekanntlich sind in einer Metallstange von unbegrenzter Länge die Temperaturen verknüpft durch die Formel:

$$U = Ae^{-x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}} + Be^{x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}}$$

und in einer Stange von begrenzter Länge durch:

$$U = Ae^{-x\sqrt{\frac{\gamma}{k}}}$$

U ist der Temperatur-Ueberschuß eines Punkts über die Luft in einem Abstand x von der Quelle; γ die äussere und k die innere Leitungsfähigkeit. A und B sind Constanten.

Diese beiden Gleichungen führen zu folgendem Gesetz: Nimmt man die Temperaturen von drei gleich-abständigen Punkten, und zieht von ihnen die Lufttemperatur ab, so findet man, dafs die Summe des ersten und letzten Ueberschusses, dividirt durch den zweiten Ueberschuß, einen constanten Quotienten giebt.

Auf diese Weise wurden die Quotienten in obiger Tafel erhalten. Diefs Gesetz gilt sowohl für eine endliche als für eine unendliche Stange. Allein die letztere giebt ausserdem eine ihr eigenthümliche Relation. Die verschiedenen Ueberschüsse für gleich-abständige Punkte nehmen in geometrischer Progression ab. Diese letztere Bedingung ist im vorliegenden Versuch erfüllt. Um sie zu bewahrheiten nahm man den Quotienten jedes Ueber-

schusses durch den unmittelbar vorhergehenden Ueberschufs. Die Resultate wichen sehr wenig von der Zahl 1,60 ab. Um ein sichereres Mittel zu haben, nahm man die Quotienten zu zwei und zwei, und zog daraus die Quadratwurzel; dann nahm man sie zu drei und drei und zog daraus die Kubikwurzel, und so fort. So erhielt man 15 Zahlen, für deren Mittel sich 1,609 ergab.

Mithin pflanzt sich die Wärme in Flüssigkeiten, die von oben her erwärmt werden, nach gleichem Gesetze wie in Metallstäben fort.

XXV: *Ueber einen neuen Condensator der Electricität; von Hrn. Péclet.*

(*Compt. rend. T. VII p. 486.*)

Der neue Condensator besteht aus drei Glasplatten, die sorgfältig auf einander abgeschliffen, und, mittelst Eiweiss, ganz mit Blattgold belegt worden sind. Eine dieser Platten, die ich mit *A* bezeichnen will, ist an einem gewöhnlichen Goldblatt-Elektrometer befestigt und auf seiner oberen Fläche überfirnist. Die zweite, welche ich *B* nennen will, ruht auf der ersten; sie ist auf beiden Seiten gefirnist, und an einem Punkt ihres Umfangs sitzt horizontal ein vergoldetes ungefirnistes Kupferstäbchen; auch ist sie in der Mitte, wie die bewegliche Platte der gewöhnlichen Condensatoren, mit einem zu ihrer Handhabung dienenden Glasstab versehen. Auf dieser Platte endlich befindet sich die dritte Platte *C*, welche, zur Durchlassung des Stabes von *B*, in ihrer Mitte mit einem Loch versehen ist. Die Platte *C* ist bloß an der Unterseite gefirnist und auf dem Loch in ihrer Mitte mit einer Glasröhre versehen, welche den Stab von *B* umschliesst, aber kürzer als dieser ist.

Die Gebrauchsweise dieses Apparats ist nun folgende: Man berührt die obere Platte mit dem Metall, dessen Wirkung auf das Gold man kennen lernen will, und setzt die Platte *B* mit dem Boden in Verbindung. Dann unterbricht man diese Verbindung, hebt die Platte *C* ab und berührt die Platte *A*. Nachdem man diese Operation einige Male wiederholt hat, hebt man mittelst des Stiels der Platte *B* zugleich die beiden Platten *B* und *C* ab. Die Goldblätter des Elektrometers divergiren nun, desto stärker, je öfterer der Contact vollzogen ward.

Die Goldblättchen sind eingeschlossen in einen Kasten von parallelen Glasplatten, der auf einem mit Stell-schrauben versehenen Fulse ruht, auf welchem an einer Seite eine senkrechte Platte mit einem kleinen Loch, und auf der andern Seite ein senkrechter getheilter Gradbogen, dessen Mitte in gleicher Höhe liegt mit dem Loch in der Platte und dem oberen Ende der Goldblättchen. Man sieht durch das Loch der Platte, wenn man beobachten will.

Um eine Idee von der Empfindlichkeit dieses Apparats zu geben, will ich zwei Versuchsreihen anführen. Nach Berührung der oberen Platte mit einem Eisendraht gaben 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Contacte eine Divergenz der Goldblättchen von $9\frac{1}{2}^{\circ}$, 20° , 25° , 31° , 41° und 88° . Bei Berührung der oberen Platte mit einem Platindraht gab ein einziger Contact nur eine schwache Ausweichung; nach dreimaligem Contact stieg diese aber auf 15° , und nach 20maligem auf 53° .

Zu den Versuchen mit Platin wurde ein zuvor in der Weingeistlampe geglühter Platindraht angewandt, und man wusch die Hände mit destillirtem Wasser ab. Durch vielmaligen successiven Contact, wobei ich die obere Platte mit den Fingern berührte, versicherte ich mich zuvor, daß die Platten keine Elektrizität verbargen.

Die neue Thatsache der Elektrizitäts-Erregung durch

den Contact von Gold und Platin wurde auch direct erwiesen durch einen einfachen Condensator, der dadurch höchst empfindlich gemacht worden, dafs man den Firnißschichten eine zweckmäfsige Dicke gegeben, und deren Oberflächen vollkommen eben gemacht hatte.

Mittelst des doppelten und des einfachen Condensators fand ich, dafs alle Metalle, welche ich prüfte, positiv waren gegen Gold, und dafs sie, in ihrer elektromotorischen Kraft, in Bezug auf das Gold, folgende Reihe einnahmen:

Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Silber, Platin.

Wismuth, Antimon und Eisen gaben so wenig verschiedene Wirkungen, dafs ich ihnen erst durch die Mittelwerthe aus einer grofsen Anzahl von Versuchen ihre Stelle in der Reihe anweisen konnte.

Aus den Einrichtungen des Apparats erhellt, dafs die in Freiheit gesetzte Elektricitätsmenge, welche die Goldblättchen zum Divergiren bringt, proportional ist der Anzahl der Berührungen. Nun geht aus zahlreichen Versuchen hervor, dafs die Divergenz, bis zu etwa 20° , proportional ist der Anzahl der Berührungen. Bis zu dieser Gränze ist also die Divergenz proportional den Elektricitätsmengen. Es würde leicht seyn eine Tafel zu entwerfen, welche die den Divergenzen über 20° entsprechenden Elektricitätsmengen angäbe, da diese Mengen proportional sind der Anzahl der Berührungen.

Die einfachen oder multiplicirenden Condensatoren können indess nicht gebraucht werden, um die Verhältnisse der durch den Contact des Goldes mit verschiedenen Metallen erzeugten Effecte zu bestimmen, da diese Verhältnisse merklich mit der Dicke der Firnißschichten auf den Platten variiren, wovon ich mich durch Vergleichung der mit verschiedenen Apparaten erhaltenen Resultate überzeugt habe.

XXVI. Ueber die Entwicklung der statischen Elektrizität durch den Contact gut leitender Körper; von Hrn. Péclet.

(*Compt. rend. T. VII p. 930.* Auszug aus der vollständigen Abhandlung.)

Die Instrumente, deren ich mich bediente, bestehen aus mehreren einfachen Condensatoren und einem Condensator mit drei Platten. In meiner Abhandlung habe ich bis auf's Kleinste die erforderlichen Vorsichtsmafsregeln zum Gebrauch dieser Instrumente angegeben, und auch gezeigt, dafs die Divergenzen der Goldblätter bis zu 25° den Spannungen proportional sind. Hier will ich nur die hauptsächlichsten der von mir festgestellten Thatfachen aufführen.

1) Die Divergenz, welche zwischen den Goldblättchen eines Condensators erzeugt wird, wenn man eine der Platten mit einem Metall und die untere Platte mit dem Finger berührt, ist unabhängig von der Gestalt der Masse, Gröfse der Oberfläche und Anzahl der Berührungspunkte; auch Druck und Reibung sind ohne Einflufs. Ist das Metall isolirt, so erhält man keine Wirkung; wenn aber die Metallmasse sehr grofs ist, und man sie successiv mit einer der Platten in Berührung bringt, nachdem sie mit dem Boden in Gemeinschaft gesetzt worden, so ladet sich der Condensator desto stärker, als der isolirte Körper eine gröfsere Ausdehnung besitzt und die Anzahl der Berührungen beträchtlicher ist; allein bis zu einer gewissen Gränze, nämlich der Spannung, die beim Anfassen des Metalls mit der Hand erzeugt würde, scheinen dieselben Massen sich gleich zu verhalten, wie auch ihre Oberflächen sind.

2) Setzt man die beiden Platten durch einen con-

tinuirlichen isolirten Metallbogen in Gemeinschaft, so erhält man nichts. Ist der Bogen durch eine Flüssigkeit oder feuchten Leiter unterbrochen, so ist der Effect gleich dem Unterschiede der Effecte, die man erhält, wenn man eine der Platten successiv mit den beiden, die feuchte Schicht berührenden Metallen berührt.

3) Wenn die beiden Metallplatten an den Enden ohne Löthung mit einander in Berührung stehen und man die den Berührungspunkten benachbarten Enden zwischen die Finger nimmt, so ist der Effect gleich dem Mittel derjenigen, die man einzeln von jedem Metall erhält. Sind die Metalle zusammengelöthet, so ist der Effect das Mittel derjenigen, die beide Metalle und die Löthstelle gegeben haben würden.

4) Bei Anwendung einer und derselben Metallplatte, ist der Effect verschieden nach der Flüssigkeit, mit der man die Finger benetzt hat. Bei allen Metallen, ausgenommen Silber, Gold und Platin, ist, wenn sie die obere Platte berühren, die Electricität der Goldblättchen positiv, mit was für einer Flüssigkeit man auch die Finger benetzt haben mag. Beim Silber, Gold und Platin ist die Divergenz negativ, mit den Säuren positiv, mit den Alkalien. Bei den ersteren Metallen ist die Divergenz gröfser mit den Alkalien als mit den Säuren; beim Zink bewirkt Olivenöl eine gröfsere Wirkung als verdünnte Schwefelsäure. Bei Anwendung ein und desselben Metalles, und ein und derselben Flüssigkeit ist der Effect so gut wie unabhängig von dem Concentrationsgrade und der Temperatur der Flüssigkeit, folglich auch von der Stärke der chemischen Action, wenn diese existirt.

Bei allen diesen Versuchen standen die Metalle zugleich unter sich und mit den Flüssigkeiten in Berührung. Um den Einfluss dieser Umstände gesondert zu studiren, nahm ich Metallscheiben, deren Oberflächen entweder nackt oder gefirnist waren, und setzte sie mittelst ihrer isolirenden Handhaben, erstlich mit den nackten Ober-

flächen, darauf mit den Platten des Condensators in Contact. Wenn die Oberflächen gefirnist waren, stellte man die Gemeinschaft durch einen metallenen oder einen feuchten Bogen her. Folgendes waren die Resultate dieser Versuche:

5) Das Zink nimmt in Berührung mit allen Metallen positive Elektricität an. Das ist das von Volta erhaltene Resultat. Druck und Reibung sind ohne Einfluss, wenn die Trennung der Scheiben normal geschieht. Trennt man sie gleitend, so erhält man niemals einen Effect. Dasselbe gilt, wenn die Scheiben vollkommen eben sind. Diese Erscheinungen sind nur durch die Annahme erklärbar, dass die Scheiben, bei ihrem Contact, sich gegen die Luft wie Condensatoren verhalten. Sind die Scheiben gefirnist und durch einen Metallbogen in Gemeinschaft mit einander gesetzt worden, so erhält man denselben Effect, was für und wie viel Metalle auch den Verbindungsbogen bilden mögen. Das ist eins der Volta'schen Gesetze.

6) Wendet man gefirniste Scheiben an, und, zur Verbindung, statt des metallenen Bogens einen feuchten, so ist die Spannung bedeutend stärker, und von anderer Art. Das Zink wird negativ gegen alle Metalle.

7) Wenn zwei Metallscheiben durch einen Bogen aus mehreren flüssigen Leitern in Verbindung gesetzt sind, hängt die Wirkung nur von denjenigen Flüssigkeiten ab, welche die Scheiben berühren. Sie ist unabhängig von der Anzahl und Natur der dazwischen liegenden Flüssigkeiten.

8) Der Zeichenwechsel der Elektricität des Zinks, wenn es mit einem Metall und einer Flüssigkeit in Berührung steht, gestattet nicht, der feuchten Luft die Elektricität zuzuschreiben, welche das Zink, in Berührung mit dem Kupfer, annimmt. Es scheint mir auch unmöglich, sich der Annahme zu enthalten, dass in diesem Fall der beobachtete Effect aus dem Contact selbst entspringe.

9) Die unter No. 7 beschriebenen Resultate scheinen mir nur durch die Annahme erklärlich zu seyn, daß die Flüssigkeiten durch ihren Contact keine Elektricität erzeugen. Erwägt man aber, daß für einen flüssigen Bogen dasselbe Gesetz besteht, welches Volta für einen Metallbogen gefunden hat, und daß durch den Contact der Metalle Elektricität erregt wird, so scheint die entgegengesetzte Hypothese wahrscheinlicher.

10) Was für einen Ursprung die durch den Contact der Metalle und Flüssigkeiten erregte Elektricität auch haben mag, so muß doch, da diese Elektricität eine größere Spannung hat, als die aus dem Contact der Metalle entspringende, das wirksame Element der Säule als bestehend aus zwei verschiedenen Metallplatten, getrennt durch eine Flüssigkeit, angesehen werden, und der Contact der Metalle bloß als Hersteller der Verbindung zwischen den Elementen. Alsdann sind die Endplatten der Säule, wie man sie gewöhnlich aufbaut, ohne Einfluß, wie es auch die Erfahrung lehrt. Man kann sie fortnehmen, und dann wird das Zinkende der negative Pol. Was den Anwuchs der Spannung betrifft, so muß man nothwendig eine Kraft annehmen, die sich der Vereinigung der beiden durch den Contact der Körper entwickelten Elektricitäten widersetzt, und zwischen ihnen, was für eine Spannung auch die eine derselben haben mag, einen beständigen Spannungsunterschied unterhält.

XXVII. *Notizen.*

1) *Optische Eigenschaften des Wasserdampfs.* — In einem Schreiben an Hrn. Arago meldet Hr. Prof. Forbes, er habe durch eine zahlreiche Reihe von Versuchen gefunden, daß der Wasserdampf vor dem Beginn einer jeden Verdichtung vollkommen durchsichtig sey,

und den durch ihn gehenden Strahlen durchaus keine Färbung ertheile, dafs er im Augenblick, wo die Verdichtung auf einen gewissen Punkt gelangt ist, nur, wie ein berauchtes Glas, für die rothen Strahlen durchsichtig sey, endlich dafs er in einem dritten Zustand, bei grofsen Dicken, undurchsichtig sey, und bei geringeren Dicken weifses Licht ohne Färbung durchlasse. Wasserdampf, in eine Glaskugel eingeschlossen, nimmt durch blofse Temperatur-Aenderungen die drei erwähnten Zustände an.

Da diese Erscheinungen nicht unumgänglich einen Dampf von hoher Spannung erfordern, so schliesst Hr. Forbes, das lebhaft Roth bei der untergehenden Sonne könne davon abhängen, dafs das Licht dieses Gestirns durch Wolken gehe, die sich gerade in den Zuständen von Fällung befinden, welche bei den Versuchen im Zimmer das Roth ergaben. Man begreift sonach, sagt der Briefsteller, wie die Abendröthe für ein meteorologisches Vorzeichen angesehen worden ist.

Hr. Forbes hat sich überzeugt, dafs die eigenthümliche Wirkung des Wasserdampfs, mit der er sich beschäftigte, nicht von Bildung neuer dunklen Linien im Sonnenspectrum begleitet wird, wie es im Gegentheil, nach einer Beobachtung von Sir David Brewster, der Fall ist, wenn man Strahlen durch salpetrigsaures Gas gehen läfst. Bei dem Wasserdampf beginnt die Absorption in dem Violett und Indigo; später erreicht sie das Blau, bei noch gröfseren Dicken schwächt sie das Gelb bedeutend, und zuletzt bleibt nur ein sehr lebhaftes *Roth* und ein *unvollkommenes Grün* ¹⁾).

2) *Regenmenge auf Guadeloupe.* — Nachstehende Messungen, von Hrn. Courlet de Vréville der Pariser Academie übergeben, beweisen, dafs an zwei, wenig von einander entfernten Orten, die Regenmenge vom Einfachen aufs Doppelte schwanken kann. Basse-Terre, die eine Station, liegt am Meer, fast im Niveau desselben,

1) *Compt. rend. T. VIII p. 175.*

umgeben von einer wenig erhobenen Gegend. *Matouba*, die andere Station, liegt dagegen im Innern der Insel, am Fuße von Bergen mit Urwaldungen. Es soll der regenreichste Ort auf ganz Guadeloupe seyn.

| | | Basse - Terre. | Matouba. |
|-------|-----------|----------------|------------|
| 1827. | August | 0,180 Met. | 0,541 Met. |
| | September | 0,370 - | 0,451 - |
| | October | 0,190 - | 0,575 - |
| | November | 0,150 - | 0,543 - |
| | December | 0,220 - | 0,460 - |
| 1828. | Januar | 0,478 - | 1,004 - |
| | Februar | 0,245 - | 0,710 - |
| | März | 0,054 - | 0,259 - |
| | April | 0,117 - | 0,334 - |
| | Mai | 0,290 - | 0,841 - |
| | Juni | 0,423 - | 0,613 - |
| | Juli | 0,514 - | 1,094 - |
| | | 3,231 Met. | 7,425 Met. |

Bei Matouba begannen die Beobachtungen erst mit 9. Aug. 1827, schlossen dafür auch mit dem 9. August 1828. (*Compt. rend. T. VII p. 743.*) — Eine jährliche Regenmenge von 7,425 Meter = 22,85 Par. Fufs, wie sie, den obigen Angaben nach, zu Matouba stattfindet, ist wohl die größte, die bis jetzt gemessen wurde. Sie übertrifft die an der Küste von Malabar (= 9,66 Par. Fufs) fast um das Drittehalbfache, und die in England um etwa das Zehnfache. P.

3) *Abendrothstrahlen*. — In einer, kürzlich der Pariser Academie übersandten, langen Abhandlung über verschiedene atmosphärische Phänomene handelt Hr. Necker de Saussure besonders von den divergirenden dunkelblauen Strahlen, welche sich aus der Abendröthe (*zone colorée crépusculaire*) erheben. Er, wie schon Howard vor ihm, hält diese dunklen Zonen für Schatten von einzelnen, unter dem Horizonte befindlichen Wolken, meint

auch, dafs in Gebirgsgegenden die Schatten entfernter Berge dabei eine Rolle spielen könnten.

Hr. Arago glaubte für einen Augenblick, dafs man durch die dunklen Abendrothstrahlen vielleicht hinter die noch unbekannten Mittel kommen könnte, welche Hr. Bottineau von Isle de France in der Mitte des vorigen Jahrhunderts anwandte, um das Daseyn von noch unter dem Horizont befindlichen Schiffen anzukündigen, — was einen neuen Zweig der Schiffsfahrtskunst, unter dem Namen *Naukopie*, bilden würde. Allein beim Nachschlagen einiger jetzt sehr seltenen Werke aus damaliger Zeit fand er, dafs Bottineau behauptet hatte, er sähe zu allen Stunden des Tages am Horizonte Vorzeichen von der Ankunft von Schiffen. (*Compt. rend. T. VIII p. 32.*)

4) *December - Sternschnuppen.* Aufmerksam gemacht durch den von Brandes beschriebenen Sternschnuppenfall vom 6. Dec. 1798, hat Hr. E. C. Herick zu New-Haven (Connecticut) in der Nacht vom 7. bis 8. December 1838 den Himmel beobachtet und eine ungewöhnliche Zahl von Sternschnuppen (ein Schauer, *shower*) fallen gesehen. *Zwei* Beobachter zählten von 8 bis 9 Uhr 93 und von 9 bis 10 Uhr 71 dieser Meteore. Die Mittelzahl von Sternschnuppen, welche *vier* Beobachter, von denen jeder ein Viertel des Himmels sorgfältig in Obacht nimmt, in gewöhnlichen Zeiten sehen, setzt er auf dreifsig in der Stunde. — Von den Sternschnuppen am 7. December 1838 schienen wenigstens drei Viertel von einem Punkte nahe beim Stuhl der Cassiopeja auszugehen. — Dieser Punkt lag sehr entfernt von dem, welchem die Erde damals entgegen ging! (*Comp. rend. T. VIII p. 86.*) Am 6. Dec. 1838 von 8^h 55' bis 9^h 15' Ab. sah Hr. Flaugergues zu Toulon 42 Sternschnuppen, alle nahe vom Zenith ausgehend, und 31 davon parallel laufend, zwischen der Milchstrafse und dem grofsen Quadrat des Pegasus (*ibid, p. 255*).